

Molekulardynamische Simulationen der Aggregation von Cokristallbildnern mit quantenchemischen Potentialen am Beispiel Acetylen-Benzol

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Beate-Maria Reitter

geboren in Duisburg

Institut für Organische Chemie
der
Universität Duisburg Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2007 bis September 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Jansen am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation:

25.11.2013

Gutachter:

Prof. Dr. G. Jansen

PD Dr. habil. H. Somnitz

Vorsitzender:

Prof. Dr. C. Schmuck

für
Jürgen

“Ich tue täglich etwas und blockiere mein Tun nicht mit Vorurteilen.

Ich zerrede nicht die Methode, bevor ich begonnen habe.

Ich fange an! Ich tue etwas!

Ich weiß, dass sich meinem Tun Hindernisse in den Weg stellen.

Ich weiß aber auch, dass das Hindernis zum Leben gehört.

Deshalb wird es mich weder überraschen noch entmutigen.

Ich übe regelmäßig weiter und lasse die Vorstellungen Wirklichkeit werden.

Wer das Tun vor die Kritik stellt, hat Erfolg.

Wer seine Unzulänglichkeiten bejaht und sie als Faktor erkennt, wird sie überwinden.”

Albertus Magnus (1193-1280)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Molekulardynamik	5
2.1.1. Bewegungsgleichungen	5
2.1.2. Kraftfelder	6
2.1.2.1. Bindungsterme	7
2.1.2.2. Winkelsterme	7
2.1.2.3. Torsionsterme	8
2.1.2.4. Elektrostatiksterme	9
2.1.2.5. van der Waals Terme	10
2.1.3. Grundlegende Konzepte bei der Durchführung von MD-Simulationen	11
2.1.3.1. Algorithmus nach Verlet und leap-frog-Algorithmus	11
2.1.3.2. Ensemble und Phasenraum	13
2.1.3.3. Periodische Randbedingungen	14
2.1.3.4. Abschneideradius	15
2.1.3.5. Minimum image Konvention	16
2.1.3.6. Temperaturkontrolle	16
2.1.3.7. Druckkontrolle	19
2.1.3.8. Constraints	21
2.2. Cokristalle	23
2.2.1. Molekulare Kristalle und intermolekulare Wechselwirkungen	24
2.2.2. Cokristallisation und funktionelle Gruppen	25
2.2.3. Acetylen und Benzol	26
2.2.4. Acetylen-Benzol-Cokristalle	28
2.3. Simulationen mit dem Programmpaket GROMACS	30
2.3.1. GROMACS-Funktionalitäten und Kraftfelder	32
2.3.1.1. Kraftfelder und Potentiale	32
2.3.1.2. Algorithmen	33
2.3.1.3. Funktionalitäten und Analyseprogramme	34
2.3.1.4. Eingabedateien	36
2.3.2. Geometrie und Potentiale	38
2.3.3. Modelle für Acetylen und Benzol	41

3. Energieminimierung kleiner Cluster	44
3.1. Acetylen	44
3.1.1. Dimere	44
3.1.2. Trimere	46
3.1.3. Tetramere	48
3.1.4. Pentamere	49
3.1.5. Zusammenfassung	51
3.2. Benzol	52
3.2.1. Dimere	52
3.2.2. Trimere	54
3.2.3. Tetramere	55
3.2.4. Pentamere	57
3.2.5. Zusammenfassung	59
3.3. Acetylen-Benzol	60
3.3.1. Dimere	60
3.3.2. Trimere BzAc_2	62
3.3.3. Tetramere BzAc_3	63
3.3.4. Tetramere Bz_2Ac_2	65
3.3.5. Pentamere BzAc_4	67
3.3.6. Pentamere Bz_2Ac_3	68
3.3.7. Zusammenfassung	70
4. Simulation kleiner Cluster	72
4.1. Acetylen	73
4.1.1. Dimere	73
4.1.2. Trimere	76
4.1.3. Tetramere	78
4.1.4. Pentamere	82
4.1.5. Zusammenfassung	84
4.2. Benzol	85
4.2.1. Dimere	85
4.2.2. Trimere	86
4.2.3. Tetramere	90
4.2.4. Pentamere	94
4.2.5. Zusammenfassung	99
4.3. Acetylen-Benzol	100
4.3.1. Dimere	100
4.3.2. Trimere BzAc_2	102
4.3.3. Tetramere	105
4.3.3.1. BzAc_3	105
4.3.3.2. Bz_2Ac_2	109
4.3.4. Pentamere	113
4.3.4.1. BzAc_4	114

4.3.4.2.	Bz ₂ Ac ₃	120
4.3.5.	Zusammenfassung	141
5.	Kristallartige Strukturen und Mikrokristalle	142
5.1.	Simulation der Phasenübergänge am Beispiel des Acetylens	142
5.1.1.	Temperaturabhängigkeit der Energien	146
5.1.2.	Temperaturabhängigkeit der radialen Dichteverteilungsfunktionen	149
5.1.3.	Einfluss der Tropfengröße und der Erwärmungsrate	156
5.1.4.	Verhalten des Systems bei Temperaturen oberhalb von 200 K	160
5.1.5.	Zusammenfassung	165
5.2.	Übergang von Clustern zu Mikrokristallen am Beispiel der Acetylen-Benzol-Spezies	166
5.2.1.	Tetramere, Oktamere, Hexamer und Dodekamer	168
5.2.2.	DX, DY, DZ, DXY, DXZ, DYZ	170
5.2.3.	DXZX, DXZXY und DXZXYZ	174
5.2.4.	Zusammenfassung	176
5.3.	Energetische Begünstigung der reinen bzw. der gemischten Spezies	178
6.	Zusammenfassung	181
A.	topol.top- und .pdb-Dateien	207
A.1.	Acetylen	207
A.1.1.	topol.top	207
A.1.2.	.pdb	209
A.2.	Benzol	209
A.2.1.	topol.top	209
A.2.2.	.pdb	213
A.3.	Acetylen-Benzol	214
A.3.1.	topol.top	214
A.3.2.	.pdb	219
B.	Simulation kleiner Cluster	221
B.1.	Acetylen	221
B.2.	Benzol	223
B.3.	Acetylen-Benzol	225
C.	Lebenslauf	230
D.	Erklärung	231

Abbildungsverzeichnis

1.1. Ausschnitt aus der Struktur des 1:1-Acetylen-Benzol-Cokristalls, [12] Seitenansicht (links), Ansicht von oben (rechts)	2
2.1. Schematische Darstellung einer Bindungsschwingung und des Potentialverlaufs	7
2.2. Schematische Darstellung einer Winkelschwingung und des Potentialverlaufs	8
2.3. Schematische Darstellung einer Torsionsschwingung und des Potentialverlaufs	8
2.4. Schematische Darstellung einer elektrostatischen Wechselwirkung und des Potentialverlaufs	9
2.5. Schematische Darstellung einer van der Waals Wechselwirkung und des Po- tentialverlaufs	10
2.6. Periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen [62]	15
2.7. Ausschnitt aus der kubischen (links) und der orthorhombischen (rechts) Struktur des Acetylenkristalls [151]	27
2.8. Ausschnitt aus der orthorhombischen Kristallstruktur des Benzols [151] . .	28
2.9. Kristallstruktur des Acetylen-Benzol-Cokristalls	29
2.10. Flussschema des MD-Algorithmus	33
2.11. Acetylen-Modell mit einem <i>dummy</i>	41
2.12. Acetylen-Modell mit 2 Massenpunkten und fünf <i>dummies</i>	41
2.13. Benzol-Modell mit Wechselwirkungspunkten	42
2.14. Benzol-Modell mit Massenpunkten	43
3.1. Acetylen-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	45
3.2. Energieminimierung der Acetylen-Dimere 1(links), 2(Mitte), 3 (rechts) . . .	45
3.3. Acetylen-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	47
3.4. Energieminimierung der Acetylen-Trimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts) . .	48
3.5. Acetylen-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	48
3.6. Energieminimierung der Acetylen-Tetramere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	49
3.7. Acetylen-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	50
3.8. Energieminimierung der Acetylen-Pentamere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	51
3.9. Benzol-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	52
3.10. Energieminimierung der Benzol-Dimere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) .	53
3.11. Benzol-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	54
3.12. Energieminimierung der Benzol-Trimere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) .	55

3.13. Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	56
3.14. Energieminimierung der Benzol-Tetramere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)	57
3.15. Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	57
3.16. Energieminimierung der Benzol-Pentamere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)	58
3.17. Ausschnitt aus der Acetylen-Benzol-Kristallstruktur	60
3.18. Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	61
3.19. Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Dimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	61
3.20. Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	62
3.21. Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Trimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	63
3.22. Acetylen-Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	64
3.23. Energieminimierung der $BzAc_3$ 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	64
3.24. Acetylen-Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall	65
3.25. Energieminimierung der Bz_2Ac_2 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	66
3.26. Acetylen-Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)	67
3.27. Energieminimierung der $BzAc_4$ 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	68
3.28. Acetylen-Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)	69
3.29. Energieminimierung der Bz_2Ac_3 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)	69
4.1. Umlagerungen der Acetylen-Dimerstartstrukturen bei 10 K und 30 K (links) Umlagerung der Acetylen-Dimerstartstrukturen bei 50 K	74
4.2. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die T-förmige und die parallele Startstruktur der Acetylen-Dimere bei 10 K (oben) und 50 K (unten)	74
4.3. Ausschnitt aus d_{MS} vs t für die T-förmige und die parallele Startstruktur der Acetylen-Dimere bei 10 K (oben) und 50 K (unten)	75
4.4. Startstrukturen der Acetylen-Trimere: C, H, PP, TT, PT	76
4.5. Ausschnitt aus E_{pot} (oben) und eines d_{SP} (unten) für die verschiedenen Startstrukturen der Acetylen-Trimere bei 10 K	77
4.6. Umlagerungen der Acetylen-Trimerstartstrukturen	77
4.7. Startstrukturen der Acetylen-Tetramere: tC, planar, tPT1, tTT, tPT2 und tDT	78
4.8. Ausschnitt aus E_{pot} für die Acetylen-Tetramerstartstrukturen bei 10 K (oben) und bei 30 K (unten)	79
4.9. Ausschnitt aus d_{SP} für tPT1 (oben, links), tTT(unten, links) und tC (rechts) bei 10 K	80
4.10. Ausschnitt aus d_{SP} für tPT2 (oben, links), tDT (unten, links), cyclisch (oben, rechts) und planar (unten, rechts) bei 10 K	81
4.11. Umlagerungen der Acetylen-Tetramere	81

4.12. Startstrukturen der Acetylen-Pentamere: p(4+1), p-planar, pv(4+1), pPT, pPP, pTT	82
4.13. Ausschnitt aus E_{pot} für die verschiedenen Acetylen-Pentamerstartstrukturen bei 10 K	83
4.14. Umlagerungen der Acetylen-Pentamere	84
4.15. Dimerstartstrukturen: S1, S2, T1 und T2	85
4.16. E_{pot} vs t (links, oben), d_{MS} vs t (rechts, oben) bei 10 K, bei 30 K (links, unten) bei 50 K (rechts, unten) für die Benzol-Dimerstartstrukturen	86
4.17. Trimerstartstrukturen: C1, C2, ST1, ST2, SS1, SS2, TT1, TT2, TT3 und TT4	87
4.18. Ausschnitt aus E_{pot} bei 10 K (oben) und 30 K (unten) für die Trimerstartstrukturen C1, C2, ST1, ST2, SS1, SS2, TT1, TT2, TT3 und TT4	88
4.19. Ausschnitt aus d_{SP} für SS1 (links, oben) TT4 (links, unten) und ST2 (rechts) bei 10 K	89
4.20. Umlagerungen der Benzol-Trimere	90
4.21. Tetramerstartstrukturen: tC1, tC2, tC3, tC4, tSA1, tSS1, tSS2, tSA2, tTT1 und tTT2	90
4.22. Ausschnitt aus E_{pot} für die Tetramerstartstrukturen tC1, tC4, tSS1, tSS2, tSA2, (oben) tC2, tC3, tSA1, tTT1 und tTT2 (unten) bei 10 K	92
4.23. Ausschnitt aus E_{pot} für die Tetramerstartstrukturen tC1, tC4, tSS1, tSS2, tSA2, tC2, tC3, tSA1, tTT1 und tTT2 bei 30 K	93
4.24. Umlagerungen der Benzol-Tetramere	93
4.25. pC1, pC2, pC3, pSS1, pSA1, pSA2, pTT1, pTT2 und pSS2	94
4.26. Ausschnitt aus E_{pot} für die Pentamerstartstrukturen pC1, pC2, pC3, pSS1, pSA1, pSA2, pTT1, pTT2 und pSS2 bei 10 K (oben) und bei 30 K (unten)	95
4.27. Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen pC1 (links) und pC2 (rechts)	96
4.28. Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen pTT2 (oben, links), pC1 (oben, rechts), pSA1 (unten, links) und pC2 (unten, rechts) bei 10 K	97
4.29. Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen pTT1 (oben, links), pSS1 (unten, links) und pC2 (rechts) bei 10 K	98
4.30. Ausschnitt aus d_{SP} für pSA2 (links) und pC2 (rechts) bei 10 K (oben) und pC2 (links) und pC1 (rechts) bei 30 K (unten)	98
4.31. Umlagerungen der Benzol-Pentamere	99
4.32. Dimerstartstrukturen: T, S1, S2, SS1, SS2	100
4.33. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen bei 10 K (oben) und 50 K (unten)	101
4.34. Ausschnitt aus d_{MS} vs t für die Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen bei 10 K	102
4.35. Acetylen-Benzol-Dimer-Umlagerungen	102
4.36. Trimerstartstrukturen: cyclisch, TT1, TS1, TS2, TSS1, TSS2, TT2	103
4.37. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen, 10 K	103

4.38. d_{SP} vs t für die Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen, 10 K (oben) und 50 K (unten)	104
4.39. Acetylen-Benzol-Trimer-Umlagerungen	105
4.40. Tetramerstartstrukturen $BzAc_3$: t1 bis t7	106
4.41. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Tetramerstartstrukturen $BzAc_3$ bei 10 K	106
4.42. d_{SP} vs t für die Umlagerung der $BzAc_3$ -Tetramerstartstrukturen t6 in t7 (oben) sowie t3 (Mitte) und t4 (unten) in t1 bei 10 K	107
4.43. E_{pot} vs t und d_{SP} vs t für die Umlagerung von t5 bei 30 K	108
4.44. Umlagerungen der $BzAc_3$ -Strukturen	109
4.45. Tetramerstartstrukturen Bz_2Ac_2 : tt1 bis tt9	110
4.46. E_{pot} vs t für die Benzol-Acetylen-Tetramerstartstrukturen Bz_2Ac_2 bei 10 K (oben), E_{pot} vs t für die Tetramerstartstrukturen tt1, tt5, tt6, tt8 bei 30 K (unten)	111
4.47. Ausschnitt aus d_{SP} vs t für tt5 bei 10 K	112
4.48. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für tt1, tt2, tt3 und tt4 bei 50 K (oben), Ausschnitt aus E_{pot} vs t für tt1, tt6, tt7 und tt9 bei 50 K (unten)	112
4.49. Umlagerungen der Bz_2Ac_2 -Strukturen	113
4.50. Pentamerstartstrukturen: $BzAc_4$ p1 bis p13	114
4.51. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Pentamerstartstrukturen $BzAc_4$ bei 10 K (oben) Ausschnitt aus E_{pot} vs t für p1, p2, p3, p4, p9, p10, p11, p12 und p13 bei 10 K (unten)	115
4.52. d_{SP} vs t für die Umlagerung von p10 in p1 bei 10 K	115
4.53. d_{SP} vs t für die Umlagerung von p12 (oben, links) und p13 (unten, links) in p4 (rechts) bei 10 K	116
4.54. d_{SP} vs t für die Umlagerung von p9 (oben, links) und p11 (unten, links) in p3 (oben, rechts) bzw. p2 (unten, rechts) bei 10 K	117
4.55. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für p7 und p4 (oben), p5, p6 und p4 (Mitte) und p3 und p1 (unten) bei 30 K	118
4.56. Ausschnitt aus E_{pot} vs t für p2 und p1 (oben), p4 und p1 (Mitte) und p8 und p1 (unten) bei 50 K	119
4.57. Umlagerungen der $BzAc_4$ -Strukturen	120
4.58. Pentamerstartstrukturen: Bz_2Ac_3 : pp1 bis pp24	121
4.59. d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp13 (links) in pp7 (rechts) bei 10 K	122
4.60. d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp17 (links) in pp7 (rechts) bei 10 K	123
4.61. d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp18 (links) in pp14 (rechts) bei 10 K	124
4.62. d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp21 (links) in pp11 (rechts) bei 10 K	125
4.63. d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp22 (links) in pp11 (rechts) bei 10 K	125
4.64. d_{SP} vs t für die Pentamerstartstrukturen pp5 (links) und pp6 (rechts)	127

4.65. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp7 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	128
4.66. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp10 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	128
4.67. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp15 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	129
4.68. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp17 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	130
4.69. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp22 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	130
4.70. d_{SP} vs t für Umlagerung von pp23 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K	131
4.71. d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp18 (links, oben) in pp12 (rechts, oben) und pp20 (links, unten) in pp19 (rechts, unten) bei 30 K	132
4.72. d_{SP} vs t von pp8 (unten) im Vergleich zu pp10 (links, oben), pp7 (Mitte, oben) und pp1 (rechts, oben) bei 30 K	133
4.73. d_{SP} vs t von pp9 (unten) im Vergleich zu pp5/6 (Mitte, oben) und pp8 (rechts, oben) bei 30 K	134
4.74. d_{SP} vs t von pp13 (oben) im Vergleich zu pp8 (links, unten) und pp10 (rechts, unten) bei 30 K	134
4.75. d_{SP} vs t von pp14 (unten) im Vergleich zu pp5/6 (oben, Mitte) und pp10 (oben, rechts) bei 30 K	135
4.76. d_{SP} vs t von pp16 (oben) im Vergleich zu pp5/6 (unten, links) und pp10 (unten, rechts) bei 30 K	135
4.77. d_{SP} vs t von pp11 (oben, links), pp12 (2. von oben, links), pp13 (2. von unten, links), pp14 (unten, links) und pp1 (rechts) bei 50 K	136
4.78. d_{SP} vs t von pp17 (links, oben), pp18 (links, 2. von oben), pp19 (links, 2. von unten), pp24 (links, unten) und pp1 (rechts) bei 50 K	137
4.79. d_{SP} vs t von pp5 (links, oben), pp6 (links, unten) und pp1 (rechts) bei 50 K	138
4.80. d_{SP} vs t von pp8 (links, oben) bzw. pp10 (links, unten) und pp3 (rechts, oben) bzw. pp4 (rechts, unten) bei 50 K	139
4.81. d_{SP} vs t von pp15 (links, oben) bzw. pp23 (links, unten) und pp3 (rechts) bei 50 K	139
4.82. d_{SP} vs t von pp3 (oben) und pp4 (unten) bei 50 K	140
5.1. Strukturen der Acetylen-Tropfen, 184 (links), 275 (Mitte) und 599 (rechts) Moleküle	142
5.2. Radiale Dichteverteilungsfunktionen der C-Atome im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K	143
5.3. Radiale Dichteverteilungsfunktion der H-Atome im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K	144
5.4. Radiale Dichteverteilungsfunktion der Massenzentren (M) im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K	144

5.5. Radiale Dichteverteilungsfunktion der Wechselwirkungspunkte (V) im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K	145
5.6. Phasenübergänge erster (oben) und zweiter (unten) Ordnung [284]	146
5.7. Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der kinetischen, potentiellen und der Gesamtenergie, 599 Acetylen-Teilchen, 100000 ps, 100 - 200 K	147
5.8. Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der potentiellen Energie, 599 Acetylen-Teilchen, 100000 ps, 170 - 190 K	148
5.9. Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der Enthalpie, 599 Teilchen, 100000 ps, 100 - 200 K	149
5.10. Radiale Dichteverteilungsfunktion der C-Atome im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K	150
5.11. rdf der C-Atome, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K, Ausschnitt	151
5.12. ausgewählte C-C-Abstände in der orthorhombischen (links) und kubischen (rechts) Acetylen-Struktur	152
5.13. Radiale Dichteverteilungsfunktion der H-Atome im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K	153
5.14. rdf der H-Atome, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K	153
5.15. Radiale Dichteverteilungsfunktion der Massenzentren im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K	154
5.16. rdf der Massenzentren, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K	154
5.17. Radiale Dichteverteilungsfunktion der Wechselwirkungspunkte im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K	155
5.18. rdf der Wechselwirkungspunkte, 599 Teilchen, 1000000 ps, 150 - 190 K	155
5.19. kinetische Energie in Abhängigkeit von der Zeit	156
5.20. rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt; 599 Teilchen; 500, 1000, 5000, 100000 ps	157
5.21. rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt, 599 Teilchen; 10000 ps bei jeweils konstanter Temperatur	158
5.22. rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt, 599 Teilchen, 10000 ps	159
5.23. rdf-Ausschnitt, C-Atome, 599 Teilchen, 10000 ps	159
5.24. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, < 170 K	161
5.25. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, 170 - 180 K	161
5.26. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 180 K	162
5.27. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 220 K	162
5.28. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 220 K	163
5.29. Druck und Temperaturverlauf für Acetylen, 100 bis 300 K, 599 Teilchen	163
5.30. Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, 300 K	164

Abbildungsverzeichnis

5.31. radiale Dichteverteilungsfunktion, Acetylen, 100 - 300 K, 599 Teilchen . . .	164
5.32. Startstrukturen der Acetylen-Benzol-Einheiten	167
5.33. Verhalten der Acetylen-Benzol-Tetramere bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	168
5.34. Verhalten der Acetylen-Benzol-Oktamere bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	169
5.35. Verhalten des Acetylen-Benzol-Hexamers und -Dodekamers bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	170
5.36. Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DX und DY bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	171
5.37. Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DZ bei 10 K, 50 K und 90 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	172
5.38. Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DXY, DXZ und DYZ bei 10 K (oben), 50 K (Mitte) und 90 K (unten) (a), E_{pot} vs t	173
5.39. Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DXY, DXZ und DYZ bei 10 K (oben), 50 K (Mitte) und 90 K (unten) (b), bei der entsprechenden Tem- peratur auftretende Umlagerungen	173
5.40. Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZX bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	174
5.41. Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXY bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	175
5.42. Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXYZ bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)	176
5.43. Struktur des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXYZ nach 50 ps, 100 ps, 500 ps und 1000 ps	176
B.1. Acetylen-Dimere, 10 K	221
B.2. Acetylen-Dimere, 50 K	222
B.3. Benzol-Dimere, 10 K	223
B.4. Acetylen-Benzol-Pentamere pp13, pp17, pp18, pp21, pp22 bei 10 K	227
B.5. Acetylen-Benzol-Pentamere pp7, pp10, pp15, pp17, pp22 bei 30 K	227
B.6. Acetylen-Benzol-Pentamere pp23, pp18, pp20, pp8 bei 30 K	228
B.7. Acetylen-Benzol-Pentamere pp11, pp12, pp13, pp14 bei 50 K	228
B.8. Acetylen-Benzol-Pentamere pp17, pp18, pp19, pp24 bei 50 K	229
B.9. Acetylen-Benzol-Pentamere pp8, pp10, pp15, pp23 bei 50 K	229

Tabellenverzeichnis

3.1. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Dimere	45
3.2. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Trimere	47
3.3. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Tetramere	49
3.4. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Pentamere	50
3.5. Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Dimere	53
3.6. Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Trimere	54
3.7. Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Tetramere	56
3.8. Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Pentamere	58
3.9. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Dimere	61
3.10. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Trimere	63
3.11. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Tetramere	64
3.12. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Tetramere	66
3.13. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Pentamere	67
3.14. Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Pentamere	69
4.1. E_{pot} der Trimerstrukturen nach der Energieminimierung	76
4.2. E_{pot} der Tetramerstrukturen nach der Energieminimierung	78
4.3. E_{pot} der Pentamerstrukturen nach der Energieminimierung	82
4.4. E_{pot} der Trimerstrukturen nach der Energieminimierung	86
4.5. E_{pot} der Tetramerstrukturen nach der Energieminimierung	91
4.6. E_{pot} der Pentamerstrukturen nach der Energieminimierung	94
4.7. E_{pot} der Dimerstrukturen vor und nach der Energieminimierung	100
4.8. E_{pot} der Trimerstrukturen vor und nach der Energieminimierung	103
4.9. E_{pot} der Strukturen $BzAc_3$ vor und nach der Energieminimierung	106
4.10. E_{pot} der Strukturen Bz_2Ac_2 vor und nach der Energieminimierung	110
4.11. E_{pot} der Strukturen $BzAc_4$ vor und nach der Energieminimierung	114
4.12. E_{pot} der Strukturen Bz_2Ac_3 vor und nach der Energieminimierung	121
5.1. Temperaturverlauf der Simulationen (100000 ps) in Abhängigkeit von der Zeit	145
5.2. Startstrukturen der Acetylen-Benzol-Einheiten (M=Moleküle)	166
5.3. E_{pot} der Acetylen-, Benzol- und der gemischten Dimere und Tetramere . . .	178
5.4. E_{pot} eines Acetylen-, Benzol- und gemischten Hexamers, Oktamers und Dodekamers	179

Tabellenverzeichnis

5.5. E_{pot} eines Acetylen-, Benzol- und eines gemischten Aggregats aus jeweils 24 bzw. 48 Molekülen	180
B.1. Acetylen-Trimere, 10 K	222
B.2. Acetylen-Tetramere, 10 K und 30 K	222
B.3. Acetylen-Pentamere, 10 K	223
B.4. Benzol-Trimere, 10 K und 30 K	224
B.5. Benzol-Tetramere, 10 K und 30 K	224
B.6. Benzol-Pentamere, 10 K und 30 K	224
B.7. Acetylen-Benzol-Dimere, 10 K	225
B.8. Acetylen-Benzol-Trimere, 10 K und 50 K	225
B.9. Acetylen-Benzol-Tetramere, 10 K, 30 K und 50 K	225
B.10. Acetylen-Benzol-Pentamere, 10 K, 30 K und 50 K	226

1. Einleitung

Zur Berechnung der Eigenschaften von Atomen bzw. Molekülen und deren Verhalten stehen heute Methoden zur Verfügung, die man im Wesentlichen in zwei Kategorien zusammenfassen kann: quantenmechanische Methoden zur Beschreibung der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen und das so genannte molekulare Modellieren, wo man von der expliziten Betrachtung der Elektronenhülle absieht, dabei insbesondere die molekulare Dynamik (Molecular Dynamics, MD) [1]. Hier sei explizit angemerkt, dass es mit der *ab initio MD* [2] eine Methode gibt, die beides kombiniert, jedoch extreme Anforderungen an die Rechenkapazität stellt. Damit eine klassische molekulardynamische Simulation eines Ensembles von Molekülen aussagekräftig ist, ist die Qualität des Potentials zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung [3]; besonders bei der Berechnung von Clusterstrukturen oder supermolekularer Strukturen ist die Verwendung direkt aus quantenmechanischen Rechnungen abgeleiteter Potentiale zweckmäßig.

Ein Kristall oder Cokristall einer oder mehrerer organischer Verbindungen stellt das ultimative Supermolekül dar [4] und die Entwicklung der supermolekularen Chemie hat ihre Grundlage in der Analogie, dass zwischen Supermolekülen und Molekülen bzw. intermolekularen Wechselwirkungen die gleiche Beziehung besteht wie zwischen Molekülen und Atomen bzw. kovalenten Bindungen [5]. Führt man diese Analogie weiter, stellen kristalline Polymorphe die Äquivalente zu Strukturisomeren und Phasenübergänge Äquivalente zur molekularen Isomerisierung dar [4]. Supermoleküle sind also nicht nur Ansammlungen von Molekülen; ihre Strukturen und charakteristischen Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von den Eigenschaften der einzelnen molekularen Spezies; und es ist bekannt, dass die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen stärker sind als die schwächsten kovalenten Bindungen [6].

Dennoch werden die meisten organischen Kristalle von Wechselwirkungen zusammengehalten, die schwächer sind als die Wechselwirkungen zwischen Atomen in organischen Molekülen oder in anorganischen Kristallen. Wie “erkennt” ein Molekül einer gegebenen Verbindung ein anderes Molekül der gleichen Verbindungen oder, im Fall der Cokristalle, ein Molekül einer anderen Verbindung? Cokristalle versucht man oft durch gezieltes Design zu erhalten, also durch sorgfältige Auswahl von Molekülen, die spezifisch miteinander wechselwirken sollen. Zum besseren Verständnis der dazu erforderlichen Erkennungsprozesse ist es notwendig, die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die einen potentiellen Cokristall bilden, zu kennen und zu verstehen [7].

1. Einleitung

Gerade in der pharmazeutischen Forschung kann das Verständnis dieser Wechselwirkungen den experimentellen Aufwand zum Auffinden geeigneter Kombinationen erheblich reduzieren. Denn die festen Formen von Medikamenten können unerwünschte physikalische Eigenschaften aufweisen und man ist häufig bestrebt, neue Formen mit potentiell vorteilhaften Charakteristika zu finden. Neben Polymorphen, Hydraten, Salzen und amorphen Feststoffen beinhaltet dieses Bestreben heute auch die Suche nach geeigneten Cokristallen [8].

Die Idee zu der vorliegenden Arbeit resultierte aus der Frage nach den Möglichkeiten, die die Verwendung eines quantenmechanisch abgeleiteten Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen bei der Durchführung von molekulardynamischen Simulationen bietet. Die zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen verwendeten Daten resultieren aus einer Berechnung der Energiehyperflächen der enthaltenen Moleküle mit Hilfe der DFT-SAPT-Methode [9], [10], [11]. Die Auswahl der im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Acetylen-Benzol-Aggregate ergab sich zum Einen aus der Tatsache, dass die benötigten Energiehyperflächen bereits vorlagen [9], [10], [11] und zum Anderen aus der Existenz eines von R. Boese *et al.* hergestellten und röntgenstrukturanalytisch untersuchten 1:1-Acetylen-Benzol-Cokristalls [12]. Weiterhin wurden bereits spektroskopische Untersuchungen einiger Acetylen-Benzol-Cluster durchgeführt, die die Existenz von Clusterstrukturen, die nicht der absoluten Minimumsgeometrie entsprechen, belegen [13].

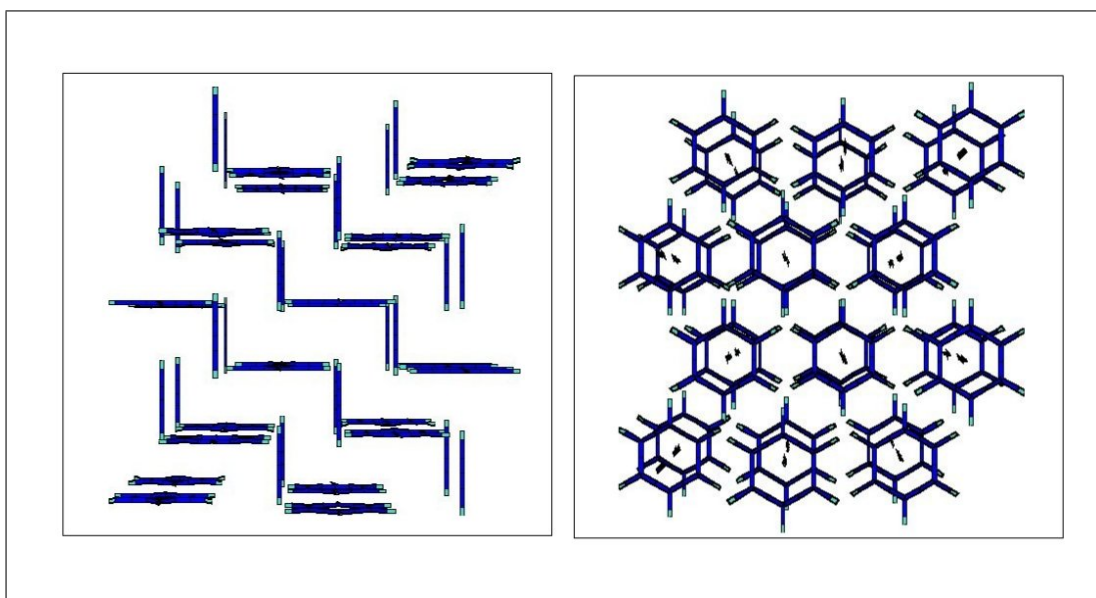


Abb. 1.1.: Ausschnitt aus der Struktur des 1:1-Acetylen-Benzol-Cokristalls, [12]
Seitenansicht (links), Ansicht von oben (rechts)

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen sollen die Möglichkeiten aufzeigen, die die zugrunde liegende Idee bietet. Denn durch die Verwendung eines quantenmechanisch abgeleiteten Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen bei der Durchführung molekulardynamischer Simulationen können vielfältige Daten erhalten werden, ohne weitere aufwendige quantenmechanische Berechnungen durchzuführen. Auf diese Weise ist es möglich, auf der Grundlage dieses Potentials sowohl Berechnungen kleiner Cluster als auch Simulationen von *bulk*-Strukturen bei - im Gegensatz zu quantenmechanischen Berechnungen - Temperaturen verschieden von Null durchzuführen. Außerdem kann der Übergang von Clusterstrukturen zu kristallartigen Strukturen untersucht werden.

Die durchgeführten Energieminimierungen und Simulationen kleiner Cluster ermöglichen nicht nur die Berechnung der Stabilitäten der unterschiedlichen Strukturen und der verschiedenen physikalischen Beiträge zur Gesamtenergie, sondern liefern auch entscheidende Hinweise auf die Struktur der Energiehyperflächen der Trimere, Tetramere und Pentamere. Durch die Auswertung dieser Simulationen ist weiterhin eine Analyse der bevorzugten Teilstrukturen der verschiedenen Spezies und ihrer Umlagerungen möglich.

Die sukzessive Vergrößerung der berechneten Strukturen ermöglicht Schlussfolgerungen bezüglich der Dominanz bestimmter Verknüpfungsarten in Abhängigkeit der Größe und des Aufbaus der untersuchten Aggregate. Durch die Analyse der Simulationen *bulk*-artiger Strukturen ist die Zuordnung der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung möglich.

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit ist wie folgt:

- In Kapitel 2 wird die Methode der molekulardynamischen Simulationen und das verwendete Simulationsprogramm vorgestellt, weiterhin die berechneten Spezies und die verwendeten Modelle.
- In Kapitel 3 erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der Energieminimierungen verschiedener kleiner Clusterstrukturen.
- In Kapitel 4 werden die Simulationen unterschiedlicher Dimer-, Trimer-, Tetramer- und Pentamerstartstrukturen dargelegt und ausgewertet.
- Kapitel 5 befasst sich mit den Simulationen größerer Cluster- und *bulk*-artiger Strukturen.

2. Grundlagen

Viele Lehrbücher, die sich mit dem Thema “molekulares Modellieren” befassen, beginnen mit einer Frage:

“What is molecular modelling?”

Zur Beantwortung dieser Frage werden zu Beginn der entsprechenden Kapitel jeweils verschiedene Definitionen vorgestellt. Die grundlegendste Definition bezieht sich dabei auf die Verknüpfung der Begriffe *molecular* und *model*. Das *Oxford English Dictionary* definiert den Begriff *model* als “eine vereinfachte oder idealisierte Beschreibung eines Systems oder Prozesses, häufig in mathematischen Termini, entwickelt, um Berechnungen und Voraussagen zu ermöglichen”. Molekulares Modellieren beschreibt also Wege, das Verhalten von Molekülen und molekularen Systemen nachzuahmen und vorherzusagen[14].

Ein weiterer Autor [15] bezeichnet molekulares Modellieren als die Wissenschaft und Kunst, molekulare Strukturen und Funktionen durch Aufstellung eines Modells und den daraus resultierenden Berechnungen zu untersuchen. Nach dieser Definition umfassen die unter dem Begriff molekulares Modellieren zusammengefassten Berechnungsmethoden sowohl *ab initio* und semiempirische quantenmechanische Verfahren, als auch molekulare Mechanik, molekulare Dynamik und Monte-Carlo-Methoden.

Andere Autoren [16] wiederum unterscheiden zwischen den Begriffen *molecular modelling* und *molecular simulations*. Unter dem Begriff molekulares Modellieren fallen nach dieser Definition quantenmechanische Methoden, außerdem die molekulare Mechanik. Molekulardynamische und Monte-Carlo-Methoden werden dabei unter dem Begriff molekulare Simulationen zusammengefasst.

Eine weitere mögliche Definition [1] fasst unter dem Begriff molekulares Modellieren ausschließlich molekulare Mechanik, molekulare Dynamik und Monte-Carlo-Methoden zusammen. Auf der einen Seite wird molekulare Mechanik in diesem Fall als die Suche nach der günstigsten bzw. energetisch günstigsten Konformation oder auch Form eines Moleküls definiert. Auf der anderen Seite wird unter molekularer Dynamik im einfachsten Fall die numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung verstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird sich im Weiteren ausschließlich auf die letzte Definition bezogen.

2.1. Molekulardynamik

Historisch betrachtet wurde der Begriff der Molekulardynamik (MD) in den 1970-er Jahren geprägt und zwar für ein im Jahr 1957 von Alder und Wainright [17] zum ersten Mal veröffentlichtes und in den darauf folgenden Jahren verfeinertes Verfahren [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24]. Diese Methode zielte darauf ab, die dynamischen Eigenschaften eines aus vielen Teilchen bestehenden Systems zu erhalten; dabei wurden die Teilchen als harte Kugeln betrachtet. Die Bewegungen der Kugeln wurden unter Verwendung der Newtonschen Bewegungsgleichungen erhalten. Die erste "realistische" MD-Simulation, in der die Bewegungsgleichungen für ein System mit Lennard-Jones-Wechselwirkungen gelöst wurden, wurde von Rahman und Stillinger im Jahre 1971 [25] durchgeführt.

2.1.1. Bewegungsgleichungen

Die Generierung sukzessiver Konfigurationen eines Systems erfolgt durch Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen. Daraus resultiert eine Trajektorie, die die Positionen und Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen des Systems in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt. Die Newtonschen Bewegungsgesetze können wie folgt wiedergegeben werden [26]:

- Ein Körper verharrt im Zustand der Ruhe oder gleichförmigen Translation, sofern er nicht durch einwirkende Kräfte zur Änderung seines Zustands gezwungen wird.
- Die Änderung der Geschwindigkeit einer Masse ist der Einwirkung der bewegenden Kraft proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor die träge Masse darstellt.
- Kräfte treten immer paarweise auf. Übt ein Körper A auf einen Körper B eine Kraft aus (actio), so wirkt eine gleich große, entgegen gerichtete Kraft von Körper B auf Körper A (reactio).

Die Trajektorie erhält man durch Lösen der Differentialgleichung, die durch das zweite Newtonsche Gesetz [26] verkörpert wird:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i} \quad (2.1)$$

Diese Differentialgleichung 2. Ordnung beschreibt die Bewegung eines Teilchens der Masse m_i entlang einer Koordinate x_i , wobei F_{x_i} die auf das Teilchen in dieser Richtung einwirkende Kraft ist.

2. Grundlagen

Dabei gilt für die auf jedes Atom einwirkende Kraft, wenn V die Potentialfunktion darstellt:

$$F_{x_i} = - \frac{\partial V(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N)}{\partial x_i} \quad (2.2)$$

Die Durchführung einer MD-Simulation erfolgt also in zwei Schritten: (i) Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen, um eine molekulare Trajektorie zu generieren, gefolgt von (ii) der Analyse dieser Trajektorie.

Stellt die Funktion der potentiellen Energie eine gute Annäherung an die realen Wechselwirkungen dar, können sehr detaillierte Beschreibungen des Systems erhalten werden. Es bestehen viele Möglichkeiten, diese Funktion zu definieren; üblicherweise erfolgt diese Definition in der "klassischen" MD empirisch. Die funktionale Form der potentiellen Energie, zusammen mit einem Satz von Wechselwirkungsparametern, wird als Kraftfeld bezeichnet.

2.1.2. Kraftfelder

Die Hauptmotivation für die Anwendung von Kraftfeldmethoden besteht in der Möglichkeit, "große" Systeme zu modellieren, d.h. Systeme, die zu groß sind, um mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden untersucht zu werden. Eine entscheidende Vereinfachung, die den Kraftfeldmethoden zugrunde liegt, ist die Born-Oppenheimer-Näherung [27]. Durch Anwendung dieser Näherung wird es möglich, die Bewegung der Elektronen vom Standpunkt der MD aus zu ignorieren und die Energie eines Systems ausschließlich als eine Funktion der Kernpositionen zu berechnen.

Eine große Anzahl von Kraftfeldern, die für die verschiedensten Anwendung parametrisiert sind, wurde bis heute entwickelt. Als Beispiele seien hier genannt: AMBER [28], [29], CHARMM [30], [31], OPLS [32] und GROMOS [33].

Bei der Anwendung der meisten heute gebräuchlichen Kraftfelder wird die potentielle Energie eines molekularen Systems in einer gegebenen Konformation als Summe individueller Energien berechnet:

$$V = V_{\text{kovalent}} + V_{\text{nicht kovalent}} \quad (2.3)$$

Dabei setzen sich die bindenden und nicht-bindenden Anteile aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$V_{\text{bindend}} = V_{\text{Bindung}} + V_{\text{Winkel}} + V_{\text{Torsion}} \quad (2.4)$$

und

$$V_{\text{nichtbindend}} = V_{\text{Elektrostatik}} + V_{\text{van der Waals}} \quad (2.5)$$

2.1.2.1. Bindungsterme

Abbildung 2.1 zeigt die Darstellung einer Bindungsschwingung und eines einfachen Potentialverlaufs, durch den eine solche Bindungsschwingung mathematisch bzw. graphisch wiedergegeben werden kann.

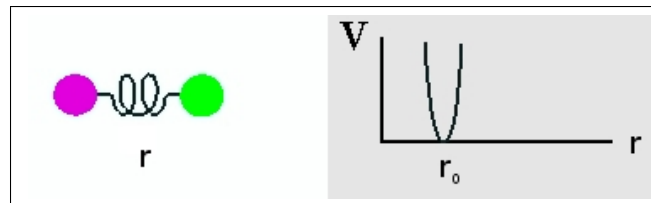


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung einer Bindungsschwingung und des Potentialverlaufs

Eine solche Streckschwingung zwischen zwei kovalent gebundenen Atomen i und j kann auf der Grundlage eines harmonischen Potentials berechnet werden:

$$V_{\text{Bindung}}(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.6)$$

mit

r_{ij} : aktuelle Bindungslängen zwischen den Atomen i und j

r_{ij}^0 : Bindungslänge in der Gleichgewichtslage (sofern keine anderen Kräfte einwirken)

k_{ij}^r : Kraftkonstante

2.1.2.2. Winkelterme

In der Abbildung 2.2 sind die Schwingung eines Bindungswinkels und der dazugehörige Potentialverlauf dargestellt.

2. Grundlagen

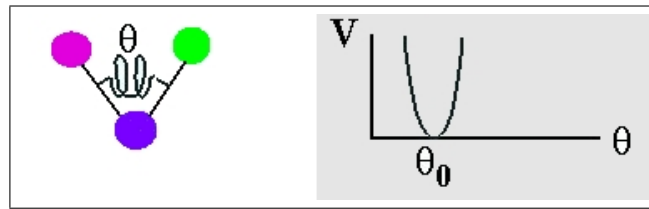


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung einer Winkelschwingung und des Potentialverlaufs

Eine solche Schwingung zwischen drei Atomen i, j und k kann ebenfalls durch ein harmonisches Potential repräsentiert werden.

$$V_{\text{Winkel}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.7)$$

mit

θ_{ijk} : aktueller Bindungswinkel zwischen den Atomen i, j, k

θ_{ijk}^0 : Bindungswinkel in Gleichgewichtslage (sofern keine anderen Kräfte einwirken)

k_{ijk}^{θ} : Kraftkonstante

2.1.2.3. Torsionsterme

Die Abbildung 2.3 gibt eine Torsionsschwingung zwischen vier Atomen und das dazugehörige Potential wieder.

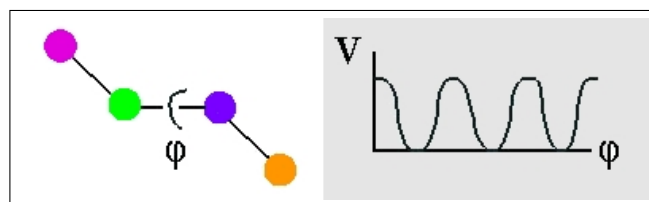


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung einer Torsionsschwingung und des Potentialverlaufs

Eine solche Torsionsschwingung wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$V_{\text{Torsion}}(\varphi_{ijkl}) = k_{ijkl}^{\phi} (1 + \cos(n(\varphi - \varphi_s))) \quad (2.8)$$

mit

φ_{ijkl} : Torsionswinkel zwischen den Atomen i, j, k und l

k_{ijkl}^{ϕ} : Kraftkonstante

φ_s : Phasenfaktor

2.1.2.4. Elektrostatikterme

In der Abbildung 2.4 ist eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem dazu gehörigen Potential dargestellt.

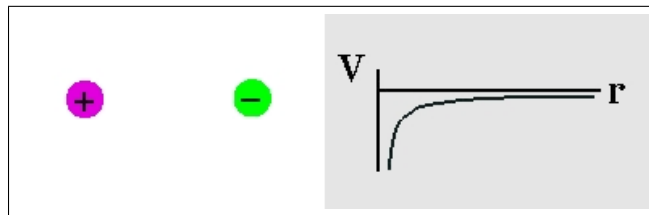


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung einer elektrostatischen Wechselwirkung und des Potentialverlaufs

Eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen ist gegeben durch:

$$V_{\text{Elektrostatik}}(r_{ij}) = f \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.9)$$

mit

r_{ij} : Abstand zwischen den Atomen i und j

q_i, q_j : Ladung der Atome i und j

ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante

2. Grundlagen

2.1.2.5. van der Waals Terme

Abbildung 2.5 stellt eine reine van der Waals Wechselwirkung mit dem entsprechenden Potentialverlauf dar.

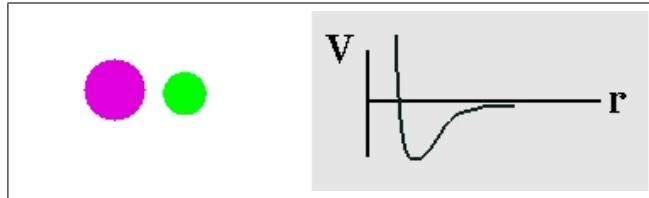


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung einer van der Waals Wechselwirkung und des Potentialverlaufs

Ein solches Potential kann im einfachsten Fall durch den Ausdruck von Lennard-Jones [34], [35], [36], [37], [38] wiedergegeben werden:

$$V_{\text{van der Waals}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} = \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.10)$$

mit

r_{ij} : Abstand zwischen den Atomen i und j

ϵ_{ij} : Tiefe der Potentialmulde

σ_{ij} : Position des "Nulldurchgangs"

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Buckingham-Potentials [39], [40], [41]:

$$V_{\text{bh}}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^n} \quad (2.11)$$

mit

A_{ij}, C_{ij} : Koeffizienten der repulsiven und attraktiven Terme

B_{ij}, n : repulsive und attraktive Parameter (n meist 6)

2.1.3. Grundlegende Konzepte bei der Durchführung von MD-Simulationen

Zur Durchführung einer Simulation auf der Grundlage der Newtonschen Bewegungsgleichungen und der Verwendung von Kraftfeldmethoden sind noch einige weitere Konzepte notwendig, die eine effiziente Lösung der zugrunde liegenden mathematischen Gleichungen ermöglichen.

Da die Bewegungen aller Teilchen miteinander gekoppelt sind, ist es nicht möglich, die Bewegungsgleichungen analytisch zu lösen. Diese Situation erfordert einen Algorithmus zur numerischen Integration dieser Differentialgleichungen. Da MD-Simulationen Informationen auf mikroskopischer Ebene generieren, thermodynamische Eigenschaften jedoch nicht individuellen Teilchen zugeordnet werden können, ist ein Konzept notwendig, das makroskopische Eigenschaften zu den Verteilungen und Bewegungen einzelner Teilchen in Beziehung setzt. Weiterhin sind verschiedene Methoden erforderlich, die es ermöglichen, eine sinnvolle Auswahl zu treffen, welche Wechselwirkungen in den Berechnungen zu berücksichtigen sind, außerdem verschiedene Algorithmen, um ggfs. Temperatur bzw. Druck während der Simulation konstant zu halten.

2.1.3.1. Algorithmus nach Verlet und leap-frog-Algorithmus

Allen Algorithmen, die zur Integration der Bewegungsgleichungen dienen, liegt die Annahme zugrunde, dass die Positionen der Teilchen und die dynamischen Eigenschaften mit Hilfe von Taylor-Reihenentwicklungen ausgedrückt werden können:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (2.12)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{d\vec{v}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{v}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{v}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (2.13)$$

Der *Verlet*-Algorithmus [42], [43], [44], [45] verwendet die Positionen und Beschleunigungen zum Zeitpunkt t und die Positionen des vorausgegangenen Schrittes $\vec{r}(t - \Delta t)$, um die neuen Positionen $\vec{r}(t + \Delta t)$ zu berechnen. Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \dots \quad (2.14)$$

2. Grundlagen

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 - \dots \quad (2.15)$$

Durch Addition, Umformung und Abbruch nach der dritten Ordnung erhält man:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 \quad (2.16)$$

Die Geschwindigkeiten kommen im *Verlet*-Algorithmus nicht explizit vor; sie können jedoch auf folgende Art und Weise berechnet werden:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.17)$$

Da der *Verlet*-Algorithmus ein Zwei-Schritte-Verfahren ist, genügt die Kenntnis der Orts- und Geschwindigkeitsvektoren zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht, um den Algorithmus zu starten, denn der neue Ortsvektor ($\vec{r}(t + \Delta t)$) wird aus dem aktuellen Ortsvektor ($\vec{r}(t)$) und dem Ortsvektor ($\vec{r}(t - \Delta t)$) zum Zeitpunkt $(t - \Delta t)$ berechnet. Letzterer steht allerdings über die Näherung $\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t$ zur Verfügung.

Dieser Algorithmus ist reversibel in der Zeit und im Fall konservativer Kräfte gilt der Impulserhaltungssatz. Außerdem ist er sehr stabil. Zu seinen Nachteilen zählt jedoch die Tatsache, dass die benötigten Geschwindigkeiten separat und etwas umständlich berechnet werden müssen.

Eine Variante des *Verlet*-Algorithmus ist der so genannte *leap-frog*-Algorithmus [46], [47], [48]. Hier werden Orts- (\vec{r}) und Geschwindigkeitsvektor (\vec{v}) jeweils zu unterschiedlichen Zeitpunkten (t) berechnet. Es werden folgende Beziehungen verwendet:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (2.18)$$

und

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \vec{a}(t) \quad (2.19)$$

Die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t kann nötigenfalls wie folgt berechnet werden:

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \vec{v} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \quad (2.20)$$

2.1.3.2. Ensemble und Phasenraum

Rein mathematisch betrachtet ist der Phasen- oder auch Zustandsraum der mathematische Raum, der von den zeitlich veränderlichen Variablen eines dynamischen Systems aufgespannt wird. Der Phasenraum kann sehr hochdimensional sein, wenn z. B. die Bewegungen vieler Teilchen erfasst werden sollen. Die Punkte des Phasenraums charakterisieren das System eindeutig, und die Menge aller Punkte, die von einem bestimmten Anfangspunkt aus die zeitliche Entwicklung des Systems bestimmen, heißt Trajektorie. Könnte man mit dieser Trajektorie alle Punkte im Phasenraum erreichen, würde sie als ergodisch bezeichnet [49], [50], [51]. Das bedeutet, dass für alle Messgrößen der zeitliche Mittelwert gleich dem Ensemble Mittelwert wäre:

$$\bar{A}_t = \langle A \rangle \quad (2.21)$$

Für Systeme, die gewöhnlich mit Hilfe von Simulationsmethoden untersucht werden, ist der Phasenraum immens groß; eine ergodische Trajektorie ist nicht erreichbar. In vielen Fällen, kann jedoch angenommen werden, dass die Trajektorie jedem Punkt im Phasenraum in endlicher Zeit beliebig nahe kommt. Dies wird im Allgemeinen als quasi-ergodisch [52] bezeichnet.

In der Thermodynamik sind diese zeitlich veränderlichen Variablen, durch die der Phasenraum aufgespannt wird, häufig Temperatur, T , Druck, p und Anzahl der Teilchen, N . Diese makroskopischen Eigenschaften können zu einem mikroskopischen Zustand in Beziehung gesetzt werden. Für ein System, dass aus N Atomen besteht, wird dieser Zustand durch $6N$ (drei Koordinaten pro Teilchen und drei Komponenten des Impulses) Variablen definiert. D.h., der Phasenraum ist $6N$ -dimensional. Jede Kombination von $3N$ Koordinaten und $3N$ Impulsen definiert einen Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Diese Punkte entsprechen den sukzessive generierten Konfigurationen eines Systems bei einer Simulation.

Molekulardynamische Simulationen können in verschiedenen Ensembles durchgeführt werden [53], [54], [55], [56], [57]:

2. Grundlagen

- mikrokanonisches Ensemble: $N = konst$, $V = konst$ und $E = konst$
- kanonisches Ensemble: $N = konst$, $V = konst$ und $T = konst$
- isobar-isothermisches Ensemble: $N = konst$, $p = konst$ und $T = konst$
- großkanonisches Ensemble: $\mu = konst$, $V = konst$ und $T = konst$

Experimentell werden thermodynamische Eigenschaften als Mittelwert der Eigenschaften vieler Atome, Moleküle oder Konformationen bestimmt. Aus MD-Simulationen erhält man diese Eigenschaften als zeitlichen Mittelwert einer endlich langen Trajektorie. Daher kann eine molekulardynamische Simulation nur eine Abschätzung der "wahren" Eigenschaften liefern und eine Abfolge von Simulationen mit unterschiedlichen Startbedingungen wird erwartungsgemäß ähnliche, aber verschiedene Ergebnisse liefern.

2.1.3.3. Periodische Randbedingungen

Führt man makroskopische Untersuchungen an Gasen oder Flüssigkeiten durch, finden diese in der Regel in Behältern statt, deren Wände die zu untersuchenden Teilchen zurückhalten. Intuitiv liegt es daher nahe, auch im Fall von Simulationen die Teilchen durch harte Wände auf ein bestimmtes Raumgebiet zu beschränken [58], [59]. Dieser Ansatz bringt jedoch zwei Nachteile mit sich. Erstens funktioniert aufgrund des Vorliegens harter Wände und dem daraus resultierenden diskontinuierlichen Potential der Verlet-Algorithmus nicht korrekt; und zweitens sind aufgrund der im Gegensatz zu makroskopischen Experimenten kleinen Systemgröße bei Simulationen Wandeffekte nicht mehr vernachlässigbar.

Zur Lösung dieses Problems hat sich ein Trick bewährt, mit dem man ein Simulationssystem quasi ins Unendliche ausdehnen kann. Dieser Trick besteht in der Anwendung von periodischen Randbedingungen [60], [61], die mit Hilfe der so genannten *minimum image* Konvention realisiert werden. Das Konzept der periodischen Randbedingungen ist in Abbildung 2.6 illustriert - der Einfachheit halber in zwei Dimensionen:

Die Atome des zu simulierenden Systems werden in einer raumfüllenden Box platziert. Diese Box wird von Kopien (Bildteilchen) ihrer selbst umgeben. Das System weist nun keine Grenzen mehr auf. Tritt nun ein Teilchen aus der primären Box aus, dann tritt gleichzeitig seine periodische Kopie an der gegenüberliegenden Seite in die primäre Box ein. Da jedes reale Teilchen und jedes Bildteilchen, das die primäre Box verlässt, zum gleichen Zeitpunkt durch ein entsprechendes Bildteilchen oder ein zurückkehrendes reales Teilchen ersetzt wird, bleibt die Teilchenzahl in der Box immer konstant.

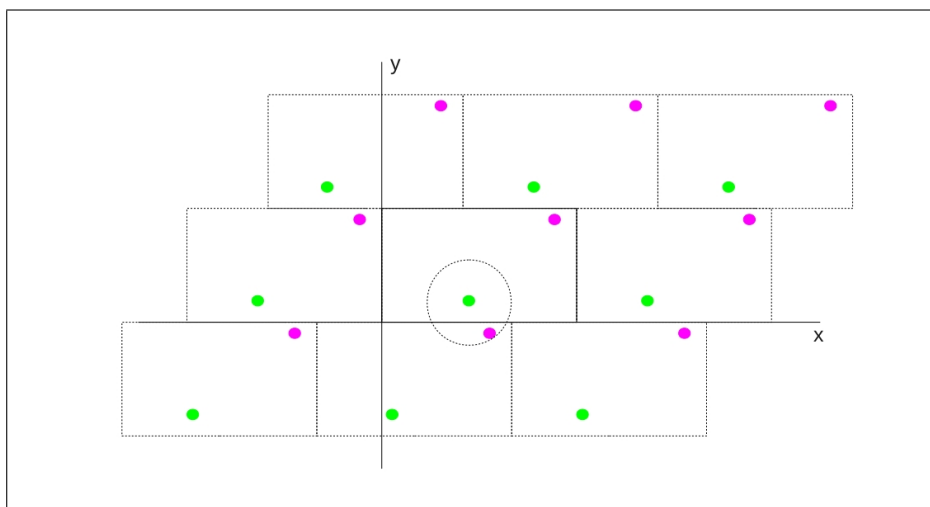


Abb. 2.6.: Periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen [62]

Es existieren verschiedene Formen, die es ermöglichen, eine raumfüllende Box zu konstruieren [63]. Die kubische Zelle ist hier die einfachste Form. Weitere Möglichkeiten sind das *hexagonale Prisma*, der *rhombische Dodecaeder* und der *abgeschnittene Oktaeder*. Die Auswahl der zugrunde liegenden Zelle sollte die Geometrie des Systems widerspiegeln. Der *truncated octahedron* und der *rhombic dodecahedron* zum Beispiel liefern eine Zelle mit annähernd sphärischer Geometrie und sind daher geeignet zur Simulation von sphärischen Molekülen. Die Verwendung des *hexagonalen Prismas* ist bei der Simulation zylindrischer Moleküle sinnvoll.

2.1.3.4. Abschneideradius

In einem System mit N Atomen bzw. N Wechselwirkungszentren nimmt die Anzahl der elektrostatischen und der van der Waals Wechselwirkungen mit $\frac{1}{2}N(N-1)$ zu [64]. Betrachtet man den in Abbildung 2.5 dargestellten Verlauf eines Lennard-Jones-Potentials, ist zu erkennen, dass die Wechselwirkungen zwischen zwei Zentren mit zunehmender Entfernung voneinander rasch abnehmen. Daher ist es möglich, einen Radius zu wählen, oberhalb dessen diese Wechselwirkungen nicht mehr berücksichtigt werden. Dieser Radius wird als *Cut-Off*- oder auch Abschneideradius (r_C) bezeichnet.

Zur Berechnung der van der Waals Wechselwirkungen wird in der Praxis ein modifiziertes Lennard-Jones-Potential verwendet [65]:

2. Grundlagen

$$u(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq r_C \\ 0 & r > r_C \end{cases} \quad (2.22)$$

Dadurch bekommen die van der Waals Wechselwirkungen bei $r > r_C$ den Wert Null zugewiesen. Über- oder unterschreitet der Abstand zweier Wechselwirkungszentren den Abschneideradius, werden dadurch nicht-physikalische Kräfte verursacht und die Gesamtenergie des Systems kann schwanken. Diese Schwankungen sind jedoch vernachlässigbar [66].

2.1.3.5. Minimum image Konvention

Die *Minimum image*-Konvention führt zu einer Beschränkung der Größe des Abschneideradius. Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, wird um jedes Teilchen eine imaginäre Zelle erzeugt. Form und Größe dieser Zelle entsprechen der der Simulationszelle. Ein Teilchen innerhalb einer solchen imaginären Zelle sollte nur mit anderen Teilchen innerhalb dieser Zelle wechselwirken, also niemals mit einem Abbild seiner selbst. Befinden sich in einer Simulationszelle N Teilchen, kann jedes dieser Teilchen nur mit $N - 1$ anderen Teilchen wechselwirken.

Sollen diese Bedingungen erfüllt sein, resultiert daraus für den Abschneideradius die Bedingung:

$$r_C \leq \frac{1}{2}L \quad (2.23)$$

mit

L : Länge der Simulationszelle

2.1.3.6. Temperaturkontrolle

Da im Verlauf einer Simulation die Temperatur als Mittelwert der kinetischen Energie häufig nicht von alleine konstant bleibt, ist es beispielsweise zur Realisierung eines kanonischen Ensembles notwendig, ein Verfahren einzuführen, das die Kontrolle der Temperatur ermöglicht. Gründe für die möglichen Schwankungen bei einer Simulation im nVE -Ensemble im Temperaturverlauf sind der Austausch zwischen potentieller und kinetischer Energie sowie Fehler bei der Integration der Bewegungsgleichungen, durch Verwendung eines Abschneideradius erzeugte Fehler bei der Erhaltung der Gesamtenergie oder numerische Rundungsfehler.

Eine Technik, diese Temperaturkontrolle durchzuführen, besteht in der Multiplikation der Teilchengeschwindigkeiten bei jedem Zeitschritt mit einem Faktor λ , dessen Größe sich nach der momentanen kinetischen Energie richtet. Dazu wird das System gedanklich in ein Wärmebad eingebettet, das mit dem System einen Wärmestrom austauscht.

$$J_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = N c_V \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.24)$$

mit

ΔQ : ausgetauschte Wärmemenge

Δt : Zeitschritt

c_V : Wärmekapazität pro Teilchen bei konstantem Volumen

In Simulationsprogrammen häufig implementierte Verfahren zur Realisierung dieser Kopplung sind die schwache Kopplung nach *Berendsen* und die *Nosé-Hoover*-Korrektur.

Der *Berendsen*-Algorithmus [67] entspricht einer schwachen Kopplung an ein externes Wärmebad nach einer Kinetik erster Ordnung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (2.25)$$

mit

T_0 : durch das Wärmebad vorgegebene Temperatur

T : aktuelle Temperatur des Systems

τ : Anpassungszeit

Weicht die Temperatur des Systems von der Temperatur des Wärmebads ab, wird sie langsam nach Gleichung 2.25 bzw. 2.26 korrigiert.

$$\tau = \frac{2C_V \tau_T}{N_{FG} k} \quad (2.26)$$

mit

2. Grundlagen

C_V : Wärmekapazität

N_{FG} : Anzahl der Freiheitsgrade

τ_t : entspricht näherungsweise der Konstanten der Temperaturkopplung

Der Grund für $\tau \neq \tau_T$ liegt in der durch die Anpassung der Teilchengeschwindigkeiten verursachten Änderung der kinetischen Energie, die zum Teil zwischen kinetischer und potentieller Energie der gekoppelten Gruppe umverteilt werden muss.

Eine andere Möglichkeit zur Kontrolle der Temperatur bietet das von *Nosé* [68] vorgeschlagene und später von *Hoover* [69], [70] modifizierte Verfahren. Dieses Verfahren ist zur Untersuchung eines kanonischen Ensembles besser geeignet als die schwache Kopplung nach Berendsen. Bei der Durchführung dieses Verfahrens wird der Hamilton-Operator des Systems durch die Einführung eines thermischen Reservoirs und eines Reibungsterms in die Bewegungsgleichungen erweitert. Dabei ist die Reibungskraft proportional zu dem Produkt aus der Geschwindigkeit jedes Teilchens und dem Reibungsparameter ξ . Die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \text{ wird ersetzt durch } \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \xi \frac{\vec{F}_I}{m_i} \quad (2.27)$$

mit

\vec{r}_i : Ortsvektor

\vec{F}_i : einwirkende Kräfte

m_i : Masse

ξ : Reibungsparameter

Die Zeitabhängigkeit des Reibungsparameters wird aus der Differenz der aktuellen Temperatur und der Referenztemperatur berechnet:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} (T - T_0) \quad (2.28)$$

mit

T : aktuelle Temperatur

T_0 : Referenztemperatur

Q : Massenparameter des Reservoirs

Während bei der schwachen Kopplung nach *Berendsen* eine exponentielle Anpassung der Temperatur an den Zielwert erreicht wird, erfolgt die entsprechende Anpassung nach dem *Nosé*-Algorithmus oszillatorisch, wodurch die Gleichgewichtseinstellung ungefähr um den Faktor fünf länger dauert [71], [72].

2.1.3.7. Druckkontrolle

Da wie im Fall der Temperatur im Verlauf einer Simulation auch der Druck häufig nicht konstant bleibt, ist es ebenso, beispielsweise zur Realisierung eines npT -Ensembles, notwendig, ein Verfahren einzuführen, das die Kontrolle des Drucks ermöglicht. In Simulationsprogrammen häufig implementierte Verfahren zur Umsetzung der Druckkontrolle sind auf der einen Seite das von *Berendsen et al.* entwickelte Verfahren und auf der anderen Seite der Algorithmus nach *Parinello* und *Rahman*.

Der *Berendsen*-Algorithmus [67] skaliert die Koordinaten der Teilchen und der Vektoren des Systems mit Hilfe einer Matrix in jedem Schritt neu. Daraus resultiert eine Relaxation des Drucks nach einer Kinetik erster Ordnung in Richtung des Referenzdrucks.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p_0 - p}{\tau_p} \quad (2.29)$$

mit

p, p_0 : Druck, Referenzdruck

τ_p : Zeitkonstante

Die Skalierungsmatrix μ ist gegeben durch:

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{\Delta t}{3\tau_p} \beta_{ij} (p_{0ij} - p_{ij}(t)) \quad (2.30)$$

mit

2. Grundlagen

β : isotherme Kompressibilität

Diese isotherme Kompressibilität ist bei isotropen Systemen eine skalare Größe in Form einer Diagonal-Matrix mit identischen Werten auf der Diagonalen. Die Größe der Matrix wird grob abgeschätzt. Eine solche Abschätzung ist in diesem Fall ausreichend, da die Werte nur die Zeitkonstante der Relaxation und nicht den Mittelwert des Drucks selbst beeinflussen.

Auch im Fall der Druckkontrolle gibt es eine Alternative zur schwachen Kopplung nach *Berendsen*. Eine weitere Möglichkeit bietet die *Parrinello-Rahman*-Näherung [73], die dem Algorithmus nach *Nosé* und *Hoover* zur Temperaturkopplung sehr ähnlich ist. Die Vektoren der Simulationszelle werden durch eine Matrix \mathbf{b} beschrieben. Ihre zeitliche Änderung befolgt folgende Matrix-Gleichung:

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = V\mathbf{W}^{-1}\mathbf{b}'^{-1}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{\text{ref}}) \quad (2.31)$$

mit

V : Volumen der Simulationszelle

\mathbf{W} : Matrix der Massenparameter

\mathbf{P} und \mathbf{P}_{ref} : Matrix der aktuellen bzw. der Referenzdrücke

Wie im Fall der Temperaturkopplung nach *Nosé* und *Hoover* wird die Newtonsche Bewegungsgleichung durch einen Parameter (hier eine Matrix) erweitert:

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{M_i} - \mathbf{M}\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.32)$$

mit

$$\mathbf{M} = \mathbf{b}^{-1} \left(\mathbf{b} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} + \frac{d\mathbf{b}}{dt} \mathbf{b}' \right) \mathbf{b}^{-1} \quad (2.33)$$

Die Massenparameter-Matrix bestimmt dabei die Stärke der Kopplung und die Deformation der Zelle.

2.1.3.8. Constraints

In polyatomaren Molekülen sind die schnellen internen Schwingungen gewöhnlich von den Rotations- und Translationsbewegungen entkoppelt und können aus diesem Grund bei der Durchführung von Simulationen als eingefroren angesehen werden. Dieses Einfrieren kann durch Einführung einer bestimmten Anzahl von starren Bindungen und Winkeln in das Gerüst des Moleküls berücksichtigt werden. Die klassische Methode, solche Systeme zu behandeln liegt in der Verwendung generalisierter Koordinaten (Lagrange-Hamilton-Formalismus). Jedoch wird es mit zunehmender Anzahl von Freiheitsgraden schwieriger, die geeigneten Bewegungsgleichungen explizit aufzustellen. Es wurden mehrere Algorithmen entwickelt, die es ermöglichen, solche Systeme zu behandeln [74].

SHAKE

Der SHAKE-Algorithmus überführt einen Satz von *unconstraint* Koordinaten \mathbf{r}' in einen Satz von Koordinaten \mathbf{r}'' , der die Abstands-*constraints* erfüllt, wobei ein Satz \mathbf{r} als Referenz verwendet wird [75], [62]:

$$\text{SHAKE}(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}''; \mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Dieses Vorgehen ist konsistent mit der Lösung eines Satzes von Lagrange Multiplikatoren in den *constrained* Bewegungsgleichungen. Der Algorithmus wird fortgeführt bis alle *constraints* innerhalb einer vorgegebenen Toleranzschwelle erfüllt werden.

Die Bewegungsgleichungen müssen K holonomische Zwangsbedingungen erfüllen:

$$\sigma_k(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = 0; \quad k = 1 \dots K \quad (2.35)$$

Die Kräfte werden dann wie folgt definiert:

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(V + \sum_{k=1}^K \lambda_k \sigma_k \right) \quad (2.36)$$

mit λ_k : Lagrange Multiplikatoren

2. Grundlagen

Der zweite Teil der Summe bestimmt die *constraint*-Kräfte:

$$\mathbf{G}_i = - \sum_{k=1}^K \lambda \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.37)$$

Die Verschiebung der *constraint* Kräfte, die aus dem *leap frog*- oder *Verlet*-Algorithmus resultieren entspricht $(\mathbf{G}_i/m_i)(\Delta t)^2$. Nach Lösung der Lagrange Multiplikatoren erhält man einen Satz gekoppelter Gleichungen zweiter Ordnung. Diese werden iterativ durch den SHAKE-Algorithmus gelöst.

LINCS

Der LINCS-Algorithmus setzt die Bindungen nach einer *unconstraint* Aktualisierung auf ihre korrekten Längen zurück [76]. Diese Methode ist nicht iterativ; sie verwendet in jedem Fall zwei Schritte.

Für ein System von N Teilchen sind die Bewegungsgleichungen gegeben durch [62]:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{F} \quad (2.38)$$

mit

\mathbf{F} : Kraftvektor

\mathbf{M} : $3N \times 3N$ Diagonalmatrix, die die Massen der Teilchen enthält

Dieses System wird durch K zeitunabhängige Gleichungen für die Zwangsbedingungen *constrained*:

$$g_i(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}| - d_i = 0; \quad i = 1, \dots, K \quad (2.39)$$

Der Algorithmus arbeitet in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die Projektion der neuen Bindungen auf die alten Bindungen auf Null gesetzt. Im zweiten Schritt wird eine Korrektur für die Dehnung der Bindungen aufgrund der Rotation vorgenommen.

2.2. Cokristalle

Der Begriff Cokristall begann sich Ende der 1980-er Jahre in der Literatur zu etablieren. Eine der ersten Veröffentlichungen, in denen dieser Terminus verwendet wurde, beschrieb die Fähigkeit zur Komplexbildung von 1,3-bis(*m*-nitrophenyl)urea mit unterschiedlichen Akzeptormolekülen unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem *N* – *H*-Proton und dem Akzeptor[77]. In den darauf folgenden Jahren erlangte der Begriff allgemeine Akzeptanz in dem Sinne, dass ein Cokristall das Produkt eines Cokristallisations-Experiments ist. Dabei beschreibt der Begriff Cokristallisation im Rahmen des *crystal engineering* den Vorgang, bei dem der sich letztendlich bildende Kristall mindestens aus zwei verschiedenen Spezies besteht, die durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Im Jahre 2003 wurde von G. Desiraju [78], [79] eine Diskussion über die Verwendung dieses Begriffs angestoßen [80].

Der Autor stellt die Verwendung des Begriffs mit folgender Argumentation in Frage: Ein Kristall wird durch ein Gitter beschrieben, das die Symmetrieminformationen liefert, weiterhin durch die chemische Information, die angibt, aus welchen Atomen, Ionen oder Molekülen der Kristall besteht. Er stellt die Frage in den Raum, wie der Kristall einer Substanz wie 1:1 1,3-bis(*m*-nitrophenyl)urea-triphenylphosphinoxid als Cokristall betrachtet werden kann, wenn diese chemisch weder direkt etwas mit 1,3-bis(*m*-nitrophenyl)urea noch mit Triphenylphosphinoxid gemeinsam hat. Aufgrund dieser Argumentation kommt er zu dem Schluss, Kristalle von Verbindungen dieser Art sollten als molekulare Komplexe bezeichnet werden.

J. D. Dunitz [81] stellt dieser These folgende Argumentation entgegen: Der Begriff molekularer Komplex wird für Systeme verwendet, in denen die darin enthaltenen Moleküle stärker miteinander assoziiert sind als in einer einfachen Mischung. Diese Systeme können jedoch fest, flüssig oder gasförmig sein. Er leitet eine Definition des Begriffs Cokristall aus der Definition für *lattice compound* [82] her: *lattice compounds* sind "Substanzen, die aus einer stöchiometrisch definierten Zusammensetzung zweier oder mehrerer molekularer Spezies gebildet werden und die ihre Stabilität nicht gewöhnlichen Valenzkräften, sondern der Packung im Kristall verdanken."

Eine neuere Definition [83] fasst die Eigenschaften wie folgt zusammen: Cokristalle gehören zu den Mehrkomponentensystemen. Sie bestehen aus einem Zielmolekül und einem molekularen Cokristallbildner, die in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander vorliegen und bei atmosphärischen Bedingungen in ihrer reinen Form fest sind. Dabei sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen die treibenden Kräfte der Cokristallisation [84].

2. Grundlagen

2.2.1. Molekulare Kristalle und intermolekulare Wechselwirkungen

In *Nature of Chemical Bond* definiert Pauling eine chemische Bindung wie folgt: "Von einer chemischen Bindung wollen wir dann sprechen, wenn zwei Atome oder Atomgruppen durch irgendwelche Kräfte so fest zusammengehalten werden, dass es dem Chemiker angebracht erscheint, sie als ganzes, selbstständiges Molekül zu betrachten [85]." Er erklärte, dass diese Definition nicht nur die gerichteten Valenzbindungen organischer und anorganischer Moleküle einschließt, sondern auch Bindungen zwischen Ionen in Kristallen.

Die Kristallstruktur beschreibt dabei die Anordnung der Moleküle oder Ionen in einem supramolekularen Muster, das sich über den gesamten makroskopischen Körper wiederholt. Die Wechselwirkungen, von denen die meisten molekularen Kristalle zusammengehalten werden, werden im allgemeinen als intermolekulare Wechselwirkungen bezeichnet; sie sind erheblich schwächer als die Wechselwirkungen zwischen den Atomen innerhalb von Molekülen oder zwischen den Ionen in anorganischen Kristallen [7].

Die physikalischen Phänomene, die für die Abstoßung bzw. Anziehung zwischen Molekülen verantwortlich sind, lassen sich in zwei Arten unterteilen [86]: sogenannte *long-range* und *short-range* Wechselwirkungen. Im Fall der *long-range*-Effekte kann man elektrostatische, Induktions- und Dispersions-Wechselwirkungen unterscheiden; sie resultieren aus direkten klassischen Wechselwirkungen zwischen den statischen Ladungsverteilungen von zwei Molekülen bzw. deren Antwort auf statische und dynamische Störfelder. Die wichtigsten *short-range*-Wechselwirkungen beruhen auf den Austausch-Wechselwirkungen zwischen überlappenden Ladungsverteilungen, wie sie durch die Antisymmetrieforderung an die elektronische Gesamtwellenfunktion zustande kommt. Dabei bezeichnet der Begriff *short-range* Abstände, die zu einer signifikanten Überlappung der molekularen Wellenfunktionen führen.

Die symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT) ermöglicht die Berechnung dieser einzelnen Beiträge [87], [88]:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{el}}^{(1)} + E_{\text{exch}}^{(1)} + E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{exch-ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)} + E_{\text{exch-disp}}^{(2)} + \dots \quad (2.40)$$

mit

E_{el} : elektrostatische Wechselwirkungen

E_{exch} : Austauschwechselwirkungen

E_{ind} : Induktionswechselwirkungen

$E_{\text{exch-ind}}$: Austauschinduktionswechselwirkungen

E_{disp} : Dispersionswechselwirkungen

$E_{\text{exch-disp}}$: Austauschdispersionswechselwirkungen

Aus diesen verschiedenen physikalischen Beiträgen zu den intermolekularen Wechselwirkungen resultieren verschiedene intermolekulare Kontakte. Neben den *klassischen* Wasserstoffbrückenbindungen und den reinen van der Waals Wechselwirkungen, kennt man so etwas wie die $\text{XH} \cdots \pi$ -Kontakte zwischen einem Wasserstoffatom und einer Atomgruppe mit π -Elektronen bis hin zu Stapel- bzw. $\pi - \pi$ -Kontakten zwischen aromatischen Molekülen. Diese Konzepte beschreiben somit keine Wechselwirkungen zwischen Atomen, sondern Kontakte zwischen molekularen Bereichen oder gar ganzen Molekülen [7]. Es ist ein nahe- liegender Gedankengang, solche Kontakte in Anlehnung an klassische Wasserstoffbrückenbindungen als "schwache" oder "unkonventionelle" Wasserstoffbrücken einzustufen [89].

2.2.2. Cokristallisation und funktionelle Gruppen

Cokristalle weisen, verglichen mit reinen Substanzen, einige Vorteile bezüglich der potentiellen praktischen Anwendung auf. Die Eigenschaften von Cokristallen können stark von den Eigenschaften der reinen Substanzen abweichen. Die mechanischen, thermischen und physikalischen Eigenschaften können positiv beeinflusst werden. Es ist beispielsweise möglich, gezielt Cokristalle mit erhöhter Auflösungsrate in Wasser oder auch besserer Bioverfügbarkeit zu synthetisieren [90]. Diese Eigenschaften sind nämlich abhängig von der Kristallstruktur, die wiederum stark von den eingesetzten Substanzen beeinflusst werden kann [8].

In vielen Fällen basieren Cokristalle auf der Bildung supramolekularer Einheiten durch intermolekulare Wechselwirkungen. Diese supramolekularen Einheiten können nach *Desiraju* als Synthons bezeichnet werden [4]. Der Begriff Synthon stammt ursprünglich aus der organischen Synthese, kann jedoch aufgrund einiger Analogien auch im *crystal engineering* verwandt werden [91], [92]:

- Der Kristall einer molekularen Verbindung kann als perfektes Supermolekül betrachtet werden.
- Die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Supermoleküls (Kristalls) können als Analogon zu den kovalenten Wechselwirkungen zwischen Atomen betrachtet werden.
- Phasenübergänge können in Analogie zur Isomerisierung und enantiomorphe Kristalle

2. Grundlagen

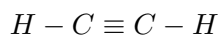
als Analogon zu Stereoisomeren betrachtet werden.

Ebenso wie in der organischen Synthese die Ausbildung einer neuen Verbindung dann erfolgt, wenn die Ausbildung neuer kovalenter Bindungen energetisch begünstigt ist, erfolgt die Bildung eines Cokristalls, wenn die resultierenden intermolekularen Wechselwirkungen stärker sind als die Wechselwirkungen in den Ausgangssubstanzen. Neben der im Bereich des *crystal engineering* als besonders wichtig anzusehenden Wasserstoffbrückenbindung können weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen wie van der Waals Wechselwirkungen und π - π -Wechselwirkungen einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung leisten.

Da es eine quasi unendliche Anzahl organischer Verbindungen gibt, ist eine Vielzahl von Kombinationen denkbar, die potentiell zur Konstruktion von Cokristallen geeignet wäre. Eine fast unüberschaubare Zahl dieser denkbaren Cokristalle wurde bereits dargestellt (z.B. [93], [94], [95]). Eine aufgrund ihrer Wechselwirkungseigenschaften gut zur Konstruktion von Cokristallen geeignete funktionelle Gruppe ist die Ethinylfunktion. Bereits auf dem kleinsten denkbaren, diese funktionelle Gruppe enthaltenden Molekül, dem Acetylen, basierende Cokristalle wurden in einer großen Anzahl hergestellt [96], [97], [98], [99], [100], [12]. Das Benzol wiederum stellt das einfachste Molekül dar, das eine Wechselwirkung mit einer aromatischen π -Bindung ermöglicht.

2.2.3. Acetylen und Benzol

Die ersten dokumentierten Untersuchungen am Acetylen fanden bereits im 19. Jahrhundert statt. Aus dieser Zeit stammt auch der Strukturvorschlag.



Konkrete physikalische Daten wurden im Jahre 1907 veröffentlicht [101]. In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden intensive spektroskopische Untersuchungen der Verbindung durchgeführt. Rotationsschwingungsspektren führten zur Bestätigung der Struktur und zu ersten Angaben der Bindungslängen [102], [103], [104], [105], [106], [107]. Weiterhin wurden schon früh Untersuchungen zu den Fähigkeiten des Moleküls zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt [108], [109]. Weitere Untersuchungen, [110], [111], [112], [113], [114], [115], auch unter Einbeziehung der deuterierten Verbindungen, lieferten genauere Werte für die Bindungslängen:

$$C - H : 1.2028 \pm 3 \text{ \AA} \text{ und } C - C : 1.0618 \pm 3 \text{ \AA}$$

Die erste Analyse der Kristallstruktur [116] lieferte eine kubische Geometrie (Abb. 2.7 a) der Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 6.14 \text{ \AA}$. Weitere Untersuchungen

fürten zu der Erkenntnis, dass im kristallinen Acetylen bei 133 K ein Phasenübergang erfolgt [117], [118], [119], [120], [121], [122], [123], [124], [125]. Die Niedertemperaturphase weist eine orthorhombische [126], [127], [128] Elementarzelle (Abb. 2.7 b) auf: $a = 5.547 \text{ \AA}$, $b = 6.022 \text{ \AA}$ und $c = 6.188 \text{ \AA}$.

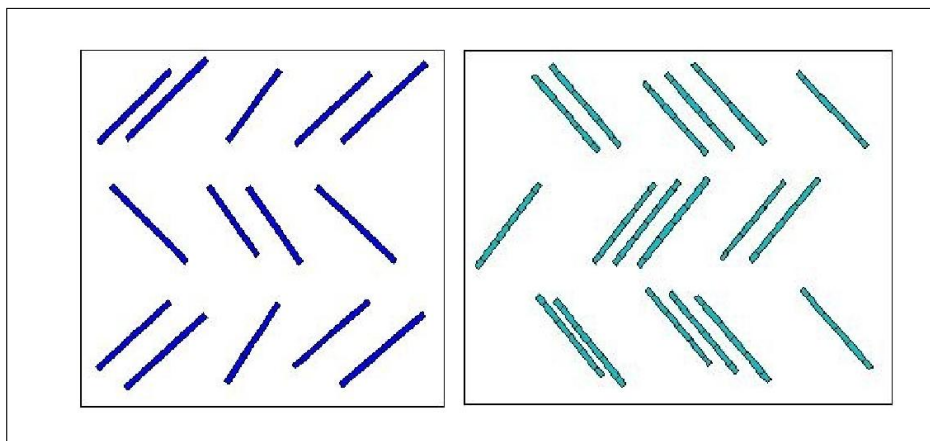


Abb. 2.7.: Ausschnitt aus der kubischen (links) und der orthorhombischen (rechts) Struktur des Acetylenkristalls [151]

Ab den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden zahlreiche quantenmechanische [129], [130] und molekulardynamische Berechnungen [131] des Acetylen durchgeführt, ebenso spektroskopische Untersuchungen verschiedener Cluster aus Acetylen-Molekülen [132], [133]. Diese lieferten vielfältige Erkenntnisse über die Wechselwirkungseigenschaften der Verbindung und ihre Fähigkeit zur Clusterbildung [134], [135], [136], [137], [138]. Viele dieser Erkenntnisse konnten bei der Konstruktion von Acetylen-Cokristallen genutzt werden.

Von der Entdeckung des Benzols [139] über die ersten Strukturvorschläge und spektroskopische Untersuchungen [140], [141], [85], [142], [143], [144], [145], [146], [147], [148], [149] bis zur Klärung der Kristallstruktur [150], [151], [152] vergingen über 100 Jahre.

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Benzoleinkristalls lieferte eine orthorhombische Struktur [151]. Inzwischen sind weitere orthorhombische [153], [154], [155] und monokline [156], [157], [158] Strukturen bekannt und es konnten verschiedene Phasenübergänge zweiter Ordnung ausfindig gemacht werden. Die hier im Weiteren vorgestellten Berechnungen wurden auf der Grundlage der orthorhombischen Struktur I (Abb. 2.8) durchgeführt.

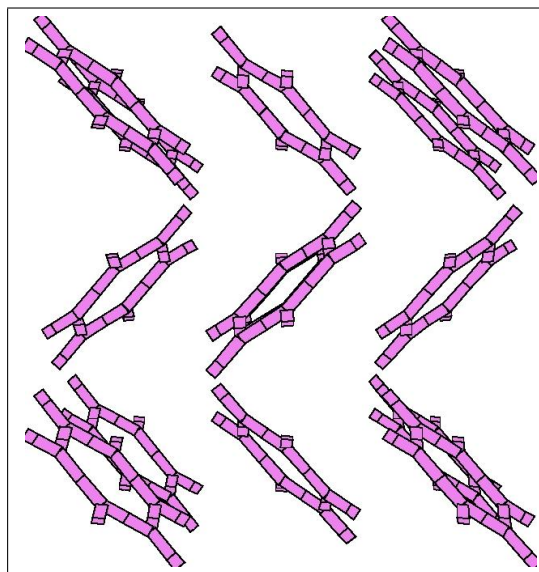


Abb. 2.8.: Ausschnitt aus der orthorhombischen Kristallstruktur des Benzols [151]

Die Bindungslängen [159], [160], [161] der Verbindung wurden bestimmt zu

$$C - H = 1.0800\text{\AA} \text{ und } C - C = 1.3911\text{\AA}.$$

Da das Benzol-Dimer die Möglichkeit bietet, $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen und andere Wechselwirkungen unter π -Beteiligung zu studieren, wurden zahlreiche Studien zu dieser Thematik veröffentlicht [162], [163], [164], [165], [166], [167], [168], [169], [170], [171].

2.2.4. Acetylen-Benzol-Cokristalle

Der Cokristall zwischen Acetylen und Benzol wurde von R. Boese *et al.* hergestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Ebenso wurden klassische Berechnungen der Mischungen, spektroskopische Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen verschiedener Acetylen-Benzol-Dimere [172], [173], und größerer Cluster durchgeführt.

Im Falle des 1:1 Acetylen-Benzol-Cokristalls wurde die in Abbildung 2.9 dargestellte Kristallstruktur gefunden [12].

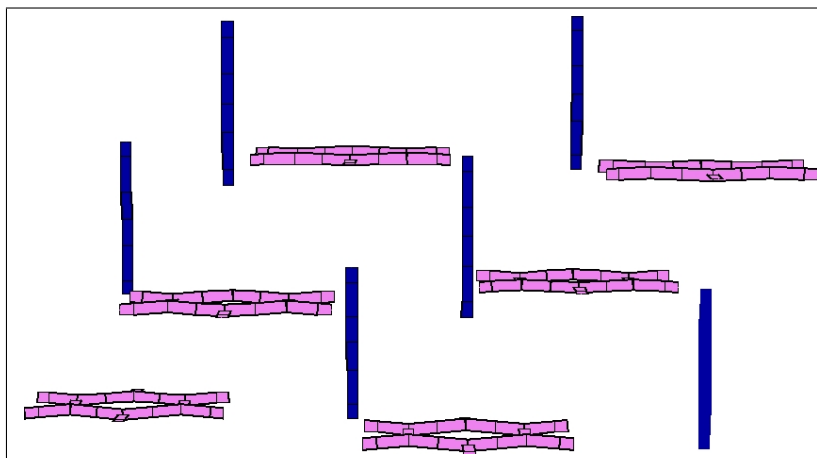


Abb. 2.9.: *Kristallstruktur des Acetylen-Benzol-Cokristalls*

Bei einer Temperatur von 201 K belaufen sich die Zellparameter auf:

$$a = 8.586 \text{ \AA}, b = 8.586 \text{ \AA} \text{ und } c = 8.235 \text{ \AA}$$

Aus der Kristallstruktur ergeben sich für den $C - H(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Bindungsabstand 2.462 \AA , für den kleinsten intermolekularen $C \cdots C$ -Abstand 5.839 \AA und für den $C(sp^2) - C(sp)$ -Kontakt 3.915 \AA . Quantenmechanische Berechnungen unter Verwendung der *Møller-Plesset*-Störungstheorie ergeben für einen 1:1-Komplex in C_{6v} -Geometrie folgende Bindungslängen: $C \equiv C$: 1.218 \AA , $C - C(C_6H_6)$: 1.398 \AA , $C - H(C_6H_6)$: 1.087 \AA und $\equiv C - H$: 1.066 \AA .

2.3. Simulationen mit dem Programmpaket GROMACS

Trotz der Entwicklung neuer Methoden (z. B. [73]) und Techniken (z. B. [174]), der weiteren Verfeinerung der zur Berechnung notwendigen Algorithmen (z. B. [75]) und der rapiden Zunahme der verfügbaren Rechnerkapazitäten, unterliegen MD-Simulationen einigen grundsätzlichen Einschränkungen [62].

Die Simulationen sind klassisch

Grundlage der Berechnungen, die bei der Durchführung molekulardynamischer Simulationen durchgeführt werden, bilden wie in 2.1.1 dargelegt, die Newtonschen Bewegungsgleichungen. Das bedeutet, dass die Beschreibung der Bewegung der Atome ausschließlich unter Verwendung der klassischen Mechanik erfolgt. In den meisten Fällen ist diese Beschreibung ausreichend. Doch es gibt einige Ausnahmen. Das Tunneln eines Protons oder die Eigenschaften flüssigen Heliums bei tiefen Temperaturen können nicht allein mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden. Abgesehen von der Verwendung *richtiger* quantendynamischer Simulationen gibt es in solchen Fällen zwei mögliche Näherungen.

- bei der Verwendung des harmonischen Oszillators als Modell für die bindenden Wechselwirkungen, werden Korrekturen an dem Term für die innere Energie eingeführt:

$$U^{\text{QM}} = U^{\text{kl}} + kt \left(\frac{1}{2} - 1 + \frac{x}{e^x - 1} \right) \quad (2.41)$$

- Behandlung der Bindungen als *constraints*

Da die Grundzustandswellenfunktion eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators ihr Maximum bekanntlich nicht an den klassischen Umkehrpunkten hat, sondern vielmehr am Punkte des Gleichgewichtsabstandes, lässt sich ein Bindungslängen-*constraint* auf den Gleichgewichtsabstand als sinnvollere Näherung an die Quantenmechanik auffassen, als sie ein klassischer Oszillator böte [72].

Die Elektronen befinden sich im Grundzustand

In MD-Simulationen werden *konservative* Kraftfelder verwendet. Diese sind ausschließlich Funktionen der Positionen der Atome. Die Bewegungen der Elektronen werden nicht berücksichtigt; die auf sie einwirkenden Kräfte ändern sich nur, wenn die Atome ihre Positionen ändern und sie verbleiben in ihrem Grundzustand. Daraus ergibt sich, dass

Elektronentransferprozesse und elektronisch angeregte Zustände auf diese Art und Weise nicht beschrieben werden können.

Die Kraftfelder sind angenähert

Die Kraftfelder liefern die für die Berechnungen erforderlichen Kräfte. Die Kraftfelder sind nicht Teil der Simulationsmethode und ihre Parameter können durch den Anwender modifiziert werden. Die mathematische Form der Kraftfelder, die innerhalb des jeweiligen Simulationsprogramms verwendet werden können, ist jedoch limitiert.

Die Kraftfelder sind paarweise additiv

Alle nicht-bindenden Wechselwirkungen resultieren aus der Summe der nicht-bindenden Paar-Wechselwirkungen. Nicht paarweise additive Wechselwirkungen werden durch so genannte effektive Paarpotentiale repräsentiert. Dabei werden nur die Mittelwerte der nicht paarweise additiven Beiträge berücksichtigt. Das bedeutet, dass die Paarwechselwirkungen nicht rein sind; sie sind nicht gültig für isolierte Paare oder für Situationen, die sich merklich von den Testsystemen, für die die Modelle parametrisiert wurden, unterscheiden.

Langreichweitige Wechselwirkungen werden abgeschnitten

Zur Berechnung der van der Waals und Coulomb-Wechselwirkungen wird der in 2.1.3.4 beschriebene Abschneideradius verwendet. Aufgrund der *minimum image* Konvention kann der Abschneidebereich die Hälfte der Boxgröße nicht überschreiten. Dies ist i. d. R. ausreichend bei der Berechnung großer Systeme, kann jedoch bei der Behandlung von Systemen, die geladene Teilchen enthalten, zu Problemen führen.

Die Randbedingungen sind unrealistisch

Solange ein System aus weniger als etwa 10000 Partikeln besteht, wird ein solcher Cluster eine Vielzahl unerwünschter Grenzflächen mit seiner Umgebung aufweisen. Soll ein *bulk*-System simuliert werden, ist dies zu vermeiden. Zu diesem Zweck werden die in Absch. 2.1.3.3 vorgestellten so genannten periodischen Randbedingungen eingeführt. Die Verwendung periodischer Randbedingungen führt im Fall großer Systeme nur zu kleinen Fehlern;

2. Grundlagen

bei der Simulation kleiner Systeme, kann es zu einer Verstärkung der internen Korrelationen kommen.

GROMACS ist die Abkürzung für *GR*Oningen *MA*chine for *CH*emical *SI*mulations. Dieser Titel klingt nach der Bezeichnung eines Programmpakets; doch der Name entstand aus einem Kollaborationsprojekt des *Groningen Biomolecular Science and Biotechnology* Instituts der Universität Groningen mit dem *Department of Computer Science* in Groningen [175]. Diese Kollaboration führte ein Projekt weiter, das im Jahre 1978 mit der Entwicklung des Programmpakets GROMOS (*GR*Oningen *MO*lecular *SI*mulation program) [176], [177] von W. F. van Gunsteren *et al.* ins Leben gerufen wurde [178]. Obwohl das resultierende Simulationsprogramm in erster Linie für die Durchführung von Berechnungen biologischer Makromoleküle mit komplexen bindenden Wechselwirkungen ausgelegt ist, führt seine effektive Implementation der Berechnung nicht-bindender Kräfte dazu, dass GROMACS für jede Art von molekulardynamischen Simulationen, die auf der Verwendung von Paar-Potentialen basieren, geeignet ist.

2.3.1. GROMACS-Funktionalitäten und Kraftfelder

2.3.1.1. Kraftfelder und Potentiale

Die zur Berechnung der intramolekularen Wechselwirkungen verwendeten Kraftfelder sind grundsätzlich nicht Teil des Programms GROMACS, doch die Organisation und die Berechnungen der Energie stellen gewisse Anforderungen an die Kraftfelder, die verwendet werden können. Es unterstützt GROMOS96 [177], [178], Encad [179], OPLS-AA [180], [181] und Amber [182].

Bindende Wechselwirkungen zwischen zwei, drei oder vier Partikeln basieren auf festgelegten Listen. Die Zweikörperwechselwirkungen (Bindung) beinhalten harmonische, kubische und Morse Potentiale. Die Dreikörperwechselwirkung (Winkel) ist harmonisch. Die Vierkörperwechselwirkung (Dieder) ist eine periodische Funktion des Diederwinkels [175].

Die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen Teilchenpaaren basieren auf einer regelmäßig aktualisierten Liste von Paaren. Diese Wechselwirkungen sind paarweise additiv und zentrosymmetrisch. Die Berechnung der van der Waals Wechselwirkung beruht entweder auf einem Lennard-Jones- oder Buckingham-Potential. Die Coulomb-Wechselwirkungen besitzen eine festgelegte Dielektrizitätskonstante. Außerdem ist es möglich, die nicht-bindenden Wechselwirkungen auf der Grundlage von durch den Benutzer selbst tabellierten Funktionen zu berechnen [175].

Zusätzlich können spezielle Wechselwirkungen definiert werden, indem dem System Positions-, Winkel- oder Abstands-Beschränkungen auferlegt werden. Die *position*

restraints stellen harmonische Wechselwirkungen spezifischer Atome mit festgelegten Positionen dar. Die *angle restraints* können dem Winkel zwischen zwei Atompaaaren oder zwischen einem Paar und der z-Achse aufgezwungen werden. *Distance restraints* üben einen Zwang auf die potentielle Energie aus, wenn der Abstand zwischen spezifischen Partikelpaaren einen bestimmten Grenzwert überschreitet [175].

2.3.1.2. Algorithmen

In Abbildung 2.10 ist ein Flussschema einer GROMACS-MD-Simulation dargestellt [62]:

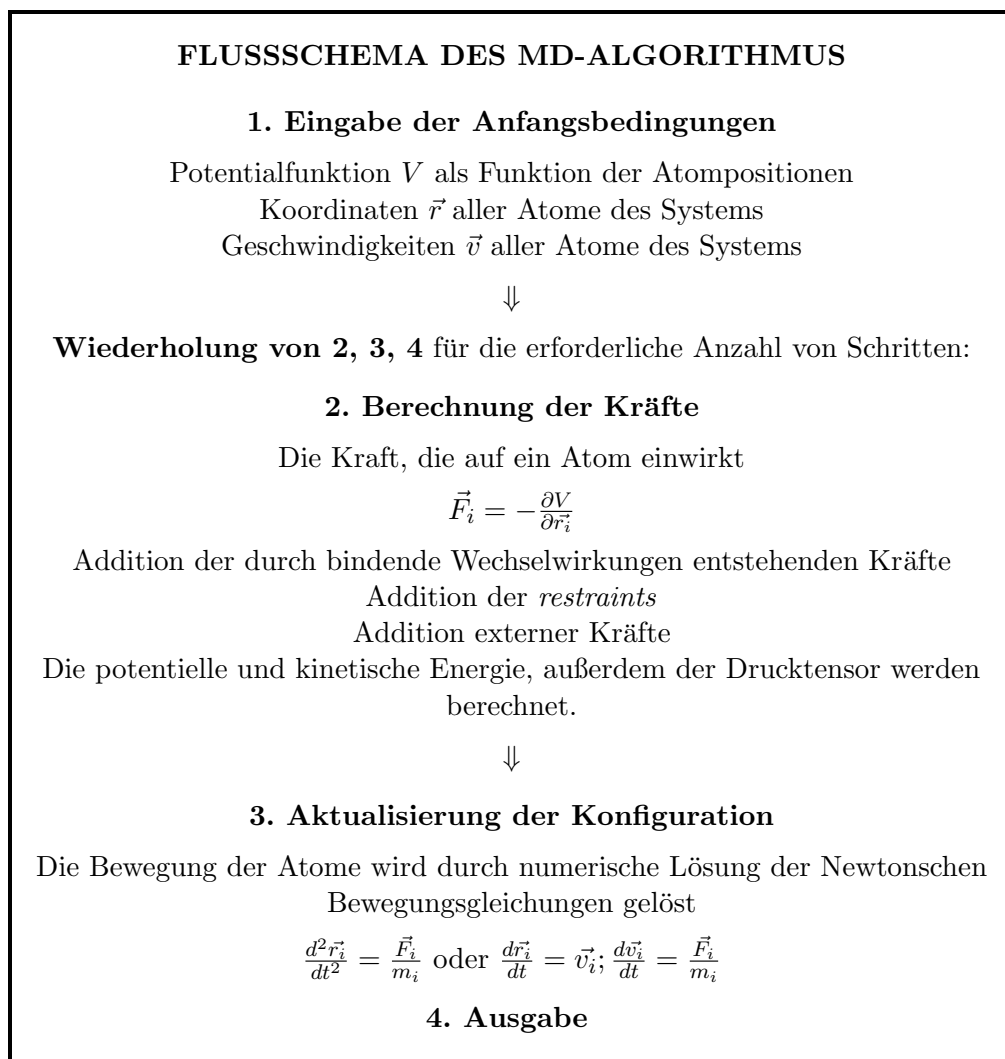


Abb. 2.10.: Flussschema des MD-Algorithmus

2. Grundlagen

Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen erfolgt nach dem *leap-frog*-Algorithmus; dieser Algorithmus ist reversibel und symplektisch. Diese beiden Eigenschaften werden als besonders wichtig in Bezug auf die Stabilität der Simulationen angesehen [175].

Wie bereits dargelegt, basieren MD-Simulationen auf der Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen für molekulare Systeme; folglich wird ein mikrokanonisches Ensemble durchmustert. Da man jedoch Kompatibilität mit dem Experiment erreichen möchte, ist es häufig wünschenswert, die Konfigurationen eines kanonischen Ensembles abzufragen [183]. Zu diesem Zweck ist eine Modifikation des MD-Schemas erforderlich, um die Temperatur konstant zu halten. Ein solches Verfahren wird als *Thermostat-Algorithmus* bezeichnet [184]. In die Routinen des GROMACS-Pakets sind folgende Algorithmen implementiert:

- *Woodcock*-Thermostat [185]
- *Berendsen*-Thermostat [67]
- *Nosé-Hoover*-Thermostat [68]
- *Nosé-Hoover*-Ketten-Thermostat [69]

Ebenfalls um Kompatibilität mit dem Experiment zu erhalten, ist es häufig erwünscht, die Konfigurationen eines isotherm-isobaren Ensembles zu durchmustern. Eine zu dem oben genannten Thermostat-Algorithmus analoge Modifikation des MD-Schemas wird als Barostat-Algorithmus bezeichnet. In den Routinen des GROMACS-Pakets sind zwei Barostat-Algorithmen implementiert:

- *Berendsen*-Barostat [67]
- *Anderson-Parrinello-Rahman*-Barostat [73]

2.3.1.3. Funktionalitäten und Analyseprogramme

Die folgende Liste führt eine Auswahl der in dem Programmpaket GROMACS implementierten Funktionalitäten auf [183]:

- molekulardynamische Simulationen (MD), stochastische dynamische Simulationen (SD), Energieminimierung (EM)
- periodische Randbedingungen

- Temperaturkontrolle
- Druckkontrolle
- langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen
- Abschneideradius für nicht-bindende Wechselwirkungen
- *grid-based* Konstruktion der Paarlisten
- nicht-physikalische Wechselwirkungen (*constraints*)

Wie bereits in Kapitel 2 dargelegt, erfolgt die Durchführung einer MD-Simulation in zwei Schritten: Der erste Schritt besteht in der Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung; aus den Ergebnissen dieser Integration wird eine molekulare Trajektorie generiert. Um physikalisch interpretierbare Ergebnisse zu erhalten, ist diese molekulare Trajektorie zu analysieren. GROMACS bietet eine Vielzahl von Analysetools, durch deren Anwendung man wichtige physikalische oder thermodynamische Parameter des simulierten Systems erhält. Sie reichen von der Analyse der verschiedenen Energiekomponenten bis zur Analyse struktureller Eigenschaften großer Systeme wie Proteine. Die folgende Liste enthält eine Auswahl dieser Analysefunktionen [62], [175].

- Visualisierung der Trajektorie
- graphische Darstellung einzelner atomarer Koordinaten, der Geschwindigkeiten, der Box oder der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit
- Berechnung der Bindungen und der Verteilung der Winkel und Diederwinkel in Abhängigkeit von der Zeit
- Berechnung der Energien, des Drucks, der Dichte, des Volumens oder der Box-Größe
- Berechnung der Bindungslängenverteilung
- Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen oder Paarkorrelationsfunktionen zwischen zwei Partikeln A und B

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{loc}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{loc}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (2.42)$$

mit

2. Grundlagen

$\langle \rho_B(r) \rangle$: Partikeldichte von B in einem Abstand r um Partikel A

$\langle \rho_B \rangle_{\text{loc}}$: durchschnittliche Partikeldichte von B in einem Abstand r_{max} um A

- Berechnung des *root mean square displacement (RMSD)* eines bestimmten Atoms in Bezug auf seine Position in der Referenzstruktur

$$RMSD(t_1, t_2) = \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \|\vec{r}_i(t_1) - \vec{r}_i(t_2)\|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

mit $M = \sum_{i=1}^N m_i$

- Berechnung des Trägheitsradius

$$R_G = \left(\frac{\sum_i \|\vec{r}_i\|^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

- Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten D_A des Teilchens A

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)\|^2 \rangle_{i \in A} = 6D_A t \quad (2.45)$$

- Analyse der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle bezüglich der gelösten Moleküle
- Analyse der Bildung von Salzbrücken

2.3.1.4. Eingabedateien

Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt, sind die zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen verwendeten Kraftfelder nicht grundsätzlich Teil des Programms GROMACS. Aufgrund dieser Tatsache hat der Benutzer die Wahl zwischen verschiedenen Kraftfeldern. Das neuste und für die größte Anzahl von Atomtypen parametrisierte Kraftfeld ist das so genannte OPLS-AA-Kraftfeld. Weiterhin besteht für den Benutzer die Möglichkeit, diese Parameter abzuändern. Ähnliches gilt für die zur Berechnung der bindenden Wechselwirkungen erforderlichen Parameter.

Wie bereits bei der Darlegung der grundsätzlichen Einschränkungen, denen MD-Simulationen unterliegen, geschildert, führt die Verwendung von Paarwechselwirkungen bei der Berechnung der nicht-bindenden Wechselwirkungen dazu, dass diese Paarwechselwirkungen unter Umständen für Systeme, die sich stark von denjenigen unterscheiden, für die sie parametrisiert wurden, nicht mehr anwendbar sind. In diesem Fall bietet GROMACS die Möglichkeit, neue Atomtypen zu definieren und für das vorliegende System optimierte Parameter zu verwenden.

.pdb-Dateien

PDB steht für *Protein Data Bank*. Die *Protein Data Bank* ist eine Datenbank für 3D-Strukturen von Proteinen und Nukleinsäuren. Die Strukturdaten wurden üblicherweise durch Kristallstrukturanalyse oder NMR-Spektroskopie erhalten. Sie ist die zentrale Datenbank für alle biologischen Strukturen und frei zugänglich. Diese Datenbank wurde im Jahre 1971 eingerichtet [186]. Sie diente als Archiv für biologische Makromolekülstrukturen. Im Jahre 1977 enthielt sie 12 Proteinstrukturen; im Laufe der Jahre nahm diese Anzahl dramatisch zu [187] (12592 im Jahre 2000) [188], (28000 im Jahre 2005).

Bei der Verwendung des Simulationsprogramms GROMACS steht *.pdb* für ein bestimmtes Dateiformat. In den so genannten *.pdb*-Dateien werden die Positionen der Atome innerhalb einer molekularen Struktur festgelegt. Im Folgenden ist beispielhaft die *pdb*-Datei für einen Ausschnitt von 2 Molekülen aus einem Acetylen-Kristall wiedergegeben.

```

HETATM      1 C   ACY      1      2.915   1.635   4.546   1.00   0.00
HETATM      2 H   ACY      1      2.915   2.272   5.151   1.00   0.00
HETATM      3 C   ACY      1      2.915   0.737   3.800   1.00   0.00
HETATM      4 H   ACY      1      2.915   0.100   3.195   1.00   0.00
HETATM      5 C   ACY      2      2.915   3.737   1.451   1.00   0.00
HETATM      6 H   ACY      2      2.915   3.100   2.056   1.00   0.00
HETATM      7 C   ACY      2      2.915   4.635   0.705   1.00   0.00
HETATM      8 H   ACY      2      2.915   5.272   0.100   1.00   0.00
END

```

Wesentlich beim Erstellen dieser Eingabedateien sind die Bezeichnungen der Atomtypen (3. Spalte), der Reste (4. Spalte) und der jeweiligen (2. bzw. 5. Spalte) Nummerierung. Diese Zuordnung ist wichtig bei der Berechnung von biologischen Makromolekülen, die aus bekannten Resten aufgebaut sind. Durch die Zuordnung der Atome zu den entsprechend nummerierten Resten ist ersichtlich, zwischen welchen Atomen bindende Wechselwirkungen vorliegen und zwischen welchen nicht.

.mdp-Dateien

In den *.mdp*-Dateien wird festgelegt, welche Berechnungsalgorithmen verwendet werden. Außerdem sind einige Zeit- und Größenparameter anzugeben; weiterhin werden Druck- und Temperatur festgelegt.

Wie in Kapitel 2.3.1.1 dargelegt, kann zur Berechnung der nicht-bindenden Wechselwirkungen wahlweise ein Lennard-Jones- oder Buckingham-Potential zugrunde gelegt wer-

2. Grundlagen

den. Weiterhin besteht jedoch die Möglichkeit, kompliziertere Potentiale - z. B. gedämpfte -, die nicht allein durch eine dieser Gleichungen wiedergegeben werden können, zu verwenden. Diese Daten sind in Form von Tabellen dem Programm zur Verfügung zu stellen und entsprechende Änderungen in der .mdp-Datei vorzunehmen.

topol.top-Dateien

Im Fall eines Systems, für das explizit parametrisierte Kraftfeldparameter vorliegen, sieht eine *topol.top*-Datei z. B. wie folgt aus.

```
#include "ffgmx.itp"
#include "spc.itp"

[ system ]
Pure Water

[ molecules ]
SOL      216
```

In den so genannten *topol.top*-Dateien können, wenn erforderlich, auch vom Benutzer abgeänderte Parameter für die bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungen angegeben und damit in die Berechnung eingebunden werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, zusätzliche Wechselwirkungen durch die Einführung so genannter *virtual sites* einzuführen (Abschn. 2.3.3) oder durch *constraints* Schwingungen einzelner Bindungen oder Winkel komplett zu unterbinden. Die hier benötigten, modifizierten Dateien finden sich im Anhang A.

2.3.2. Geometrie und Potentiale

Wie bereits dargelegt führt die Verwendung empirischer Paarwechselwirkungspotentiale bei der Berechnung der nicht-bindenden Wechselwirkungen dazu, dass die jeweiligen Kraftfelder nur für Systeme anwendbar sind, die denen, für die diese Kraftfelder parametrisiert wurden, ähneln. Das OPLS-(*optimized potentials for liquid simulations*)AA-Kraftfeld ist das einzige für GROMACS geeignete Kraftfeld, das Wechselwirkungsparameter für die Acetylid-Funktion enthält. Dieses Kraftfeld ist jedoch speziell für Proteine parametrisiert [32], [189], [190], [191], [192]. Die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen erfolgt hierin über ein einfaches Lennard-Jones-Potential; wodurch die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Molekülen a und b gegeben ist durch:

$$\Delta E_{\text{ab}} = \sum_i^{\text{aufa}} \sum_j^{\text{aufb}} \left(\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (2.46)$$

Weiterhin werden zur Berechnung der Parameter A_{ij} und C_{ij} Standard-Kombinations-Regeln verwendet:

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

und

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (2.48)$$

mit

$$A_{ii} = 4\epsilon_i \sigma_i^{12}$$

$$C_{ii} = 4\epsilon_i \sigma_i^6$$

Ziel dieser Arbeit war es jedoch, Simulationen unter Verwendung "echter" quantenmechanisch abgeleiteter Potentiale durchzuführen. In den vorliegenden Fällen sind nicht nur die einzelnen Wechselwirkungsparameter zwischen verschiedenen Atomen explizit angegeben, sondern die Potentiale basieren zusätzlich auf der Berücksichtigung von Wechselwirkungen, deren Zentren nicht mit den Massenschwerpunkten der Atome übereinstimmen. Bei Verwendung des Programmpakets GROMACS besteht die Möglichkeit, diese Wechselwirkungen durch die Verwendung von so genannten *virtual sites* [62] (in älteren Versionen als *dummy* bezeichnet [72]) zu berücksichtigen. Diese *virtual sites* fungieren als massenlose Wechselwirkungspunkte. Sie bieten einerseits die Möglichkeit, zusätzliche Wechselwirkungen zu berücksichtigen [193], [194], [195]; andererseits besteht die Möglichkeit, bestimmte Atome des zu berechnenden Moleküls durch solche *virtual sites* zu ersetzen und so die Parameter der nicht-bindenden Wechselwirkungen dieser Atome auf null zu setzen. Der zweite Weg wird häufig bei der Berechnung biologischer Makromoleküle beschritten, da sich durch dieses Vorgehen die Anzahl der zu berücksichtigenden Wechselwirkungen verringert [196], [197], [198], [199].

Alle für die Einbindung der Potentiale verwendeten Daten resultieren aus einer analytischen Darstellung einer vier-, fünf- bzw. sechs-dimensionalen Energiehyperfläche der

2. Grundlagen

jeweiligen Dimere mit fixierten Geometrien der Monomere. Die analytischen Darstellungen resultieren aus einer Berechnung mit Hilfe der DFT-SAPT-Methode [200], [201], [202], [203], [204], [205], [206], [207], [208]. Diese Methode kombiniert die Dichtefunktionaltheorie zur Beschreibung der Monomere mit der symmetrieadaptierten Störungstheorie [209] zur Abschätzung der Wechselwirkungsenergien.

Um die entsprechenden analytischen Darstellungen zu erhalten, wurden die basissatz-extrapolierten Wechselwirkungsenergien mehrerer tausend Geometrien gegen ein gedämpftes Buckingham-Potential gefittet [9], [10], [11].

$$V = \sum_{i=1} \sum_{j=1} \left(\alpha_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} + \frac{C_{ij}}{(r_{ij}^6 + c_{ij}^r)} + \left(1 - e^{-\delta_{ij} r_{ij}}\right) \frac{q_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (2.49)$$

Alle Parameter zur Erstellung der Dateien, die zur Durchführung der Simulationen erforderlich sind, resultieren aus diesen Potentials.

Dabei entspricht

$$V = E_{\text{pot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} \quad (2.50)$$

mit

$$E_{\text{el}} = \left(1 - e^{-\delta_{ij} r_{ij}}\right) \frac{q_{ij}}{r_{ij}}$$

$$E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} = \alpha_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} + \frac{C_{ij}}{(r_{ij}^6 + c_{ij}^r)}$$

Dabei stimmen E_{el} und $E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}}$ jedoch nicht 100%-ig mit den entsprechenden SAPT-Beiträgen überein, da bei der Anpassung des Modellpotentials hauptsächlich die Gesamtenergie als Kriterium verwendet wurde.

Die DFT-SAPT-Rechnungen sowie die Anpassung der quantenmechanischen Modellpotentiale erfolgten durch Dr. Adem Tekin und sind teilweise in [9] publiziert bzw. werden noch publiziert [10], [11]. Die Berechnungen wurden mit der *density-fitting* Implementierung von DFT-SAPT des Programmpakets MOLPRO [210] durchgeführt. Dabei erfolgten die DFT-SAPT-Rechnungen mit den augmentierten korrelations-konsistenten *double-zeta-* (aug-cc-pVDZ) und *triple-zeta-* (aug-cc-pVTZ) Basissätzen mit dem MP2-fitting Basissatz von Weigand *et al.* für die Dispersions- und Austausch-Dispersionsterme und den cc-pVTZ- und cc-pVQZ JK-fitting Basissätzen [211] für die verbleibenden Terme.

2.3.3. Modelle für Acetylen und Benzol

Das zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen verwendete Potential [9] basiert im Fall des Acetylens auf der Berücksichtigung einer Wechselwirkung, deren Zentrum nicht mit den Massenschwerpunkten der Atome übereinstimmt, sondern in der Mitte der C-C-Bindung liegt. Dieser (in diesem Fall massenlose) Wechselwirkungspunkt kann als so genannter *dummy* (2.3.2) in die Konstruktion des Modells miteinbezogen werden.

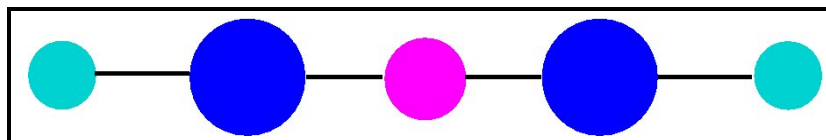


Abb. 2.11.: Acetylen-Modell mit einem *dummy*

mit

- : Kohlenstoff
- : Wasserstoff
- : massenloser Wechselwirkungspunkt (*dummy*)

Bei der Anwendung der in Abschnitt 2.1.3.8 vorgestellten Algorithmen treten bei dem hier verwendeten Modell jedoch Probleme auf. Denn die vorgestellten Algorithmen ermöglichen es nicht, die Bindung zwischen einem Atom und einem *dummy* als constraint zu behandeln.

Eine mögliche Lösung dieser Problematik liegt darin, eine Anzahl von Massenzentren zu wählen, die genügt, um die Geometrie des Moleküls zu definieren, die Zwangsbedingungen auf diese anzuwenden und die restlichen Atome als *dummies* zu formulieren [212]. Im Fall des Acetylens führt dieser Ansatz zu folgendem Modell:

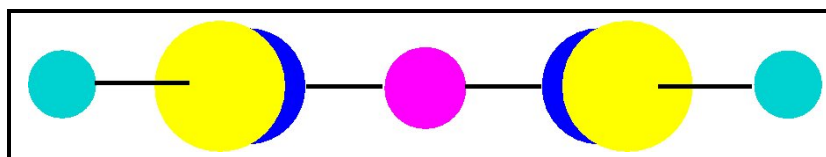


Abb. 2.12.: Acetylen-Modell mit 2 Massenzentren und fünf *dummies*

mit

- : Kohlenstoff als *dummy*

2. Grundlagen

- : Wasserstoff als *dummy*
- : massenloser Wechselwirkungspunkt (*dummy*)
- : Massenpunkte

Die Massenpunkte sind die Träger der gesamten Masse des Moleküls. Daraus ergibt sich, dass nur auf die “Bindungen” zwischen diesen beiden die Zwangsbedingungen anzuwenden sind. Diese beiden Punkte weisen jedoch keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen und keine Ladungen auf. Im Gegensatz dazu werden die restlichen Atome als masselos angesehen. Sie tragen jedoch Ladungen und zeigen intermolekulare Wechselwirkungen. Im Detail finden sich die entsprechenden Eingabedateien im Anhang.

Wie im Fall des Acetylens basiert das zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen für Benzol verwendete Potential [10] auf der Berücksichtigung zusätzlicher Wechselwirkungspunkte ober- und unterhalb der C-Atome und ober- und unterhalb des Molekülmittelpunkts [213] (Abb. 2.13), die als *dummies* (2.3.2) in die Konstruktion des Modells miteinbezogen werden.

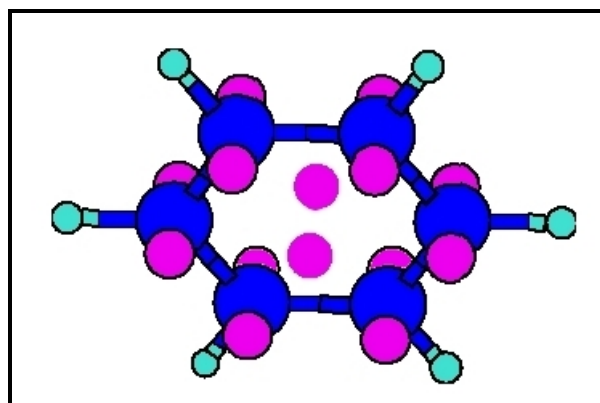


Abb. 2.13.: Benzol-Modell mit Wechselwirkungspunkten

mit

- : Kohlenstoff
- : Wasserstoff
- : massenloser Wechselwirkungspunkt (*dummy*)

Ebenso wie bei dem für Acetylen verwendeten Modell, treten bei dem hier zugrunde liegenden Benzol-Modell entsprechende Probleme auf. Hier kann jedoch die gleiche Methode zur

Lösung dieser Problematik angewandt werden wie im Fall des Acetylens, was zu folgendem Modell führt (der Übersichtlichkeit halber werden bei dieser Darstellung die Wechselwirkungspunkte weggelassen):

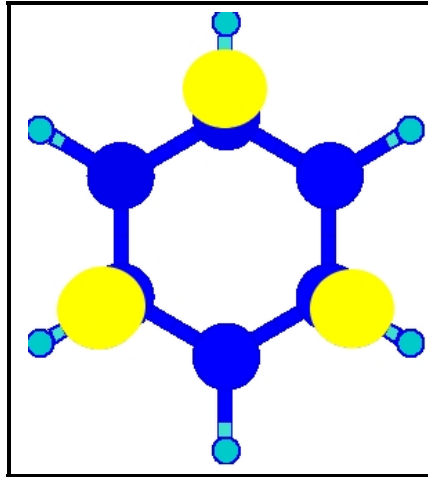


Abb. 2.14.: Benzol-Modell mit Massenpunkten

mit

- : Kohlenstoff als *dummy*
- : Wasserstoff als *dummy*
- : Massenpunkte

Die aus diesem Modell resultierenden Eingabedateien finden sich im Anhang.

3. Energieminimierung kleiner Cluster

Das Ziel der in den folgenden Abschnitten beschriebenen und ausgewerteten Berechnungen war das Auffinden der stationären Punkte kleiner Cluster mit Hilfe des beschriebenen Potentials (Abschnitt 2.3.3), [9], [10], [11], jeweils ausgehend von Startstrukturen, die den Geometrien innerhalb der Kristallstruktur entsprechen. Die Auswahl der jeweiligen Startgeometrien erfolgte im Wesentlichen unter zwei Gesichtspunkten: Einerseits wurden die Abstände zueinander so gewählt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen noch einen Einfluss der jeweiligen Moleküle aufeinander ermöglichen sollten. Andererseits sollte zur besseren Überprüfung des verwendeten Potentials auch Geometrien verwendet werden, die wenig Ähnlichkeit zu den bekannten Minimumstrukturen aufweisen. Ziel dieser Untersuchung ist wie bereits angedeutet einerseits ein Test der Potentiale in diesem Verfahren. Andererseits besteht mit dieser Methode die Möglichkeit, Beziehungen zwischen der Kristallstruktur und den stationären Punkten auf der Energiehyperfläche aufzuzeigen.

3.1. Acetylen

Es wurden jeweils Aggregate bestehend zwei, drei, vier bzw. fünf Molekülen ausgewählt, für die eine Energieminimierung durchgeführt wurde. Als Startstrukturen für die Minimierungen wurden jeweils eine entsprechende Anzahl von Molekülen aus einem Ausschnitt der orthorhombischen Niedertemperaturform der Kristallstruktur mit 32 Molekülen gewählt. In den Abbildungen 3.1, 3.3, 3.5 und 3.7 sind jeweils die zwei, drei, vier bzw. fünf Moleküle innerhalb des Kristalls, die als Startstrukturen für die Energieminimierung gewählt wurden, farblich gekennzeichnet.

3.1.1. Dimere

Bereits im Rahmen der ersten *ab initio* HF-Berechnungen [214], die später durch MP2-Berechnungen untermauert wurden [215], wurden zwei stabile bzw. metastabile Dimerstrukturen [216] gefunden. Beide Strukturen konnten durch spektroskopische Untersuchungen [217] der Acetylen-Cluster bestätigt werden und sind identisch mit denjenigen, die mit Hilfe der dem hier verwendeten Potential zu Grunde liegenden Energiehyperfläche als Mini-

mum bzw. Sattelpunkt identifiziert wurden. Beide Strukturen konnten ebenfalls bei der Energieminimierung von zwei Acetylen-Molekülen, deren Geometrie weit vom energetischen Minimum entfernt sind, gefunden werden.

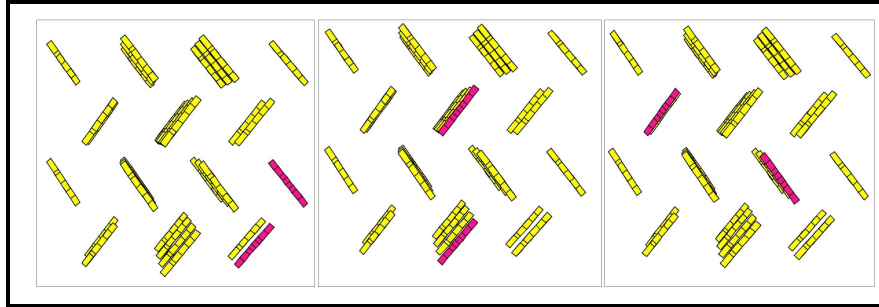


Abb. 3.1.: *Acetylen-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall*

Tab. 3.1.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Dimere*

Dimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-6.371	-5.258	- 1.112	4.35	89.88
2	-6.113	-5.006	- 1.047	4.20	42.03
3	-6.389	-5.281	- 1.108	4.35	89.78

Die in (Abb. 3.1) farbig innerhalb des Ausschnitts aus der Kristallstruktur gekennzeichneten Moleküle wurden als Startgeometrien für die Energieminimierungen ausgewählt. Dabei wurden die in Tabelle 3.1 angegebenen Werte der Atomabstände, Winkel und potentielle Energien für die Minimumstrukturen gefunden. In den Abbildungen der Strukturen, die aus den Energieminimierungen resultieren sind jeweils die Atome bzw. *dummies*, deren Abstände und Winkel zueinander in der Tabelle angegeben sind, gelb gekennzeichnet. (Dabei werden die Abstände zwischen den jeweiligen Molekülschwerpunkten gemessen.)

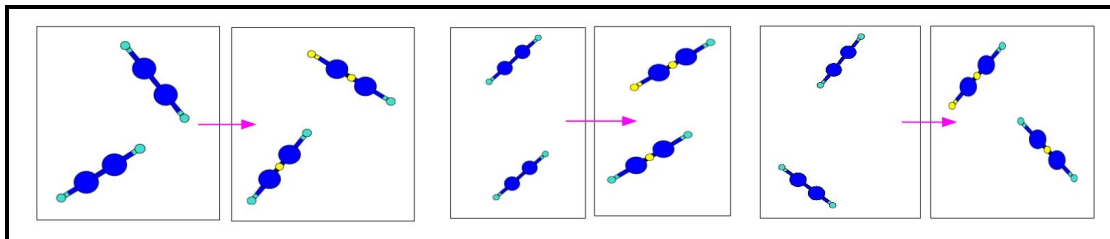


Abb. 3.2.: *Energieminimierung der Acetylen-Dimere 1(links), 2(Mitte), 3 (rechts)*

3. Energieminimierungen

Ausgehend von einer stark verzerrten T-förmigen Geometrie (Abb. 3.2 links) kann durch eine Energieminimierung die T-förmige (C_{2v}), als Minimum identifizierte Struktur [215], gefunden werden. Die ermittelten Abstände, Winkel und Energien (Tab. 3.1) stimmen recht gut mit denen überein, die die Energiehyperfläche liefert, was bei Verwendung eines identischen Potential zu erwarten war. Begünstigt wird die Ausbildung dieser Struktur durch die Ausbildung einer Acetylen- CH -Acetylen- π -Wechselwirkung [135].

Die parallele Struktur (Abb. 3.2 Mitte) mit einer C_{2h} -Geometrie wurde als metastabile Geometrie identifiziert [215]. Auch in diesem Fall (Tab.3.1) ist eine gute Übereinstimmung mit den Werten für die Struktur anzutreffen, die auf der Energiehyperfläche einen Sattelpunkt 1. Ordnung darstellt [218]. Diese Struktur konnte mit Hilfe dieser Methode jedoch nur gefunden werden, weil die gewählte Startstruktur ebenfalls eine C_{2h} -Geometrie aufweist; denn bei Geometrieoptimierungen symmetrischer Strukturen bleibt ihre Geometrie erhalten, da die symmetrie-verletzenden Komponenten des Gradienten verschwinden.

Beide Strukturen unterscheiden sich nur geringfügig in ihren potentiellen Energien, können hier jedoch eindeutig identifiziert werden. Inzwischen wird angenommen, dass die T-förmige Struktur ein Minimum darstellt und die parallele Struktur als Übergangszustand durchtunnelt wird [219]. Auch im Fall der als drittes Beispiel ausgewählten Startgeometrie liefert die Energieminimierung die C_{2v} -Geometrie (Abb. 3.2 rechts). Die Energiewerte und die Daten für den Winkel und den Abstand des Massenschwerpunkts (Abb. 3.1) stimmen im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit überein.

Im Rahmen weiterer *ab initio* Berechnungen wurde eine dritte (D_{2d}) Struktur als stationärer Punkt identifiziert [220]. Sie stellt einen Sattelpunkt 2. Ordnung dar [218]. Da hier als Startgeometrien für die Energieminimierungen nur Strukturen gewählt wurden, die sich aus der Struktur des Acetylen-Kristalls ergeben, und somit keine der Startstrukturen die entsprechende Geometrie aufweist, konnte diese Struktur nicht gefunden werden.

3.1.2. Trimere

Mit Hilfe der ersten spektroskopischen Untersuchungen des Trimers [221] konnte eine cyclische Geometrie als Minimumstruktur identifiziert werden; es war jedoch mit den verwendeten Techniken und Analysemethoden nicht möglich zu unterscheiden, ob eine C_{3h} - oder eine D_{3h} -Geometrie vorliegt. Wenig später durchgeführte Berechnungen [215], [216] konnten die C_{3h} -Geometrie als Minimum bestätigen und außerdem zeigen [222], dass die D_{3h} -Struktur ungebunden ist. Eine H-förmige Struktur wurde als stationärer Punkt auf der Energiehyperfläche identifiziert [223].

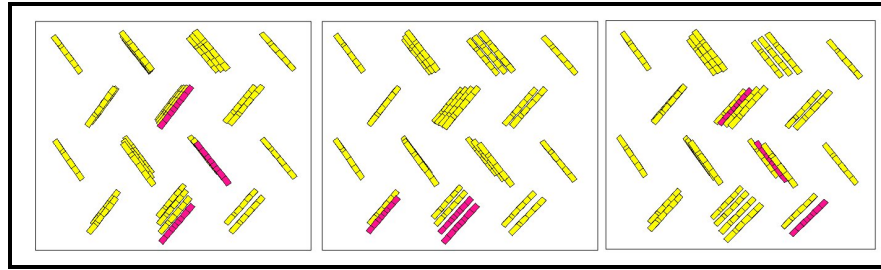


Abb. 3.3.: Acetylen-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Es wurden die in Abb. 3.3 dargestellten drei Geometrien für jeweils drei Moleküle als Startgeometrien zur Durchführung der Energieminimierung ausgewählt. Auch hier sind in den Strukturen, die aus den Energieminimierungen resultieren, jeweils die Atome bzw. *dummies*, deren Abstände und Winkel zueinander in den Tabellen angegeben sind, gelb gekennzeichnet.

Tab. 3.2.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Trimere

Trimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-18.896	-15.523	-3.372	4.31	105.72
2	-18.887	-15.517	-3.370	4.31	105.63
3	-12.618	-10.321	-2.297	4.33	88.91

Ausgehend von den in der Abbildungen 3.4 (links, Mitte) gezeigten Startstrukturen liefert eine Energieminimierung jeweils im Rahmen der Rechengenauigkeit identische cyclische Strukturen der Geometrie C_{3h} , die als energetisches Minimum identifiziert wurde [222]. In dieser Struktur zeigt jedes Monomerpaar eine leicht verzerrte T-Geometrie. Die Energien entsprechen in beiden Fällen etwa dem dreifachen Wert (Tab. 3.2) derjenigen eines T-förmigen Dimers (Tab. 3.1). Die ausgehend von der dritten Struktur (Abb. 3.4, rechts) gefundene Minimumsgeometrie entspricht der vermutlich ein lokales Minimum darstellenden H-förmigen Struktur [223]. In dieser Struktur beträgt die Anzahl der favorisierten T-förmigen Wechselwirkungen zwei; im Gegensatz zu der cyclischen Geometrie, in der die entsprechende Anzahl drei beträgt. Ihre Energie (Tab. 3.2) entspricht dem zweifachen Wert eines T-förmigen Dimers (Tab. 3.1).

3. Energieminimierungen

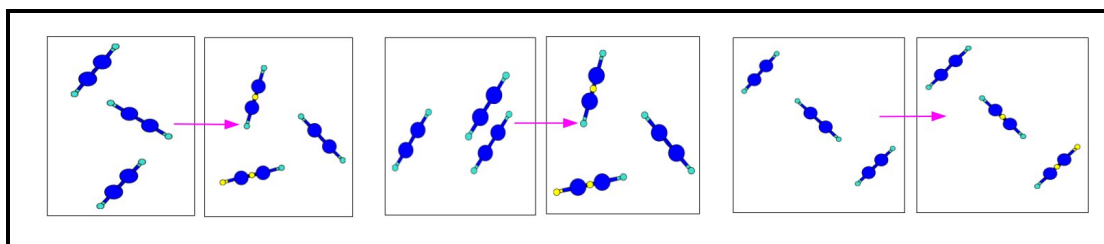


Abb. 3.4.: Energieminimierung der Acetylen-Trimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

3.1.3. Tetramere

Mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen [224] und späterer quantenmechanischer Berechnungen [225], wurde eine nicht-planare cyclische Geometrie als Minimumstruktur für das Tetramer identifiziert. In dieser Struktur liegen die Massenschwerpunkte der Moleküle nicht in einer Ebene. Sowohl in der nicht-planaren als auch der planaren Struktur entsprechen die Orientierungen der Acetylenpaare einer T-förmigen Geometrie und damit der begünstigten Acetylen-Acetylen-Orientierung. Es konnte jedoch mit Hilfe von Monte-Carlo-Berechnungen gezeigt werden [220], dass dieser cyclische, nicht-planare Cluster durch einen planaren Übergangszustand invertieren kann; dabei ist die Energiebarriere hier sehr klein.

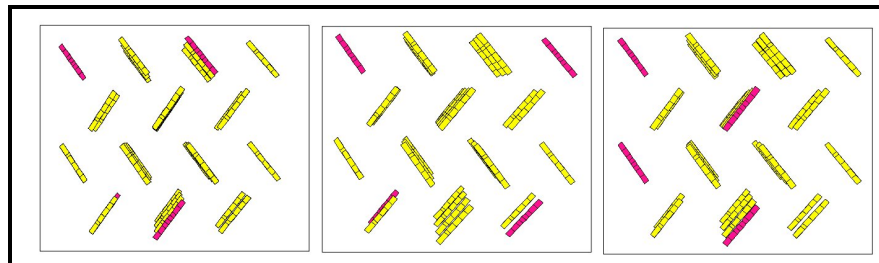


Abb. 3.5.: Acetylen-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

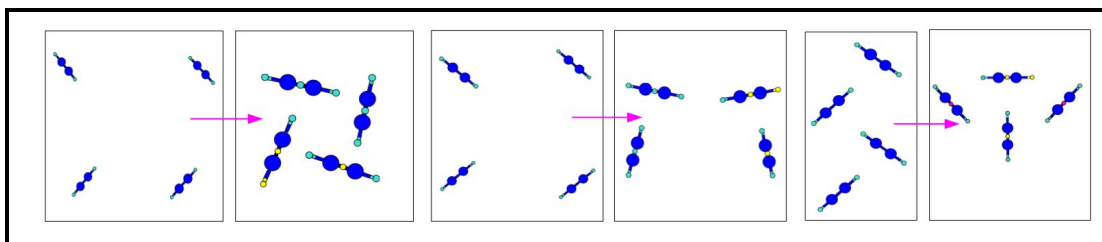
Im Fall der Tetramere wurden die in Abbildung 3.5 gezeigten drei Geometrien als Startstrukturen ausgewählt. In den Strukturen, die aus den Energieminimierungen resultieren (Abb. 3.6) sind jeweils die Atome bzw. *dummies*, deren Abstände und Winkel zueinander in den Tabellen angegeben sind, gelb gekennzeichnet. Das jeweils zweite Paar, dessen Abstand angegeben ist, ist in magenta hervorgehoben.

Tab. 3.3.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Tetramere*

Tetramerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-28.881	-19.635	-9.227	4.17	79.79
2	-13.020	-10.741	-2.277	4.35	97.79
3	-28.350	-22.585	-5.767	4.21	89.71
				7.64	

Ausgehend von den unterschiedlichen Startstrukturen wurden drei verschiedene Geometrien nach Durchführung der Energieminimierung erhalten. Im ersten Fall (Abb. 3.6, links) wird nach der Energieminimierung die cyclische, nicht planare, als energetisches Minimum identifizierte Struktur mit S_4 -Symmetrie erhalten. Die Wechselwirkungsenergie ist in diesem Fall vom Betrag her größer (Tab. 3.3) als der vierfache Wert des T-förmigen Dimers (Tab. 3.1).

Im zweiten Fall (Abb. 3.6, Mitte) liefert die Energieminimierung keine "echte" Tetramerstruktur. Die Struktur entspricht zwei einzelnen, nur locker assoziierten T-förmigen Dimeren (Tab. 5.2); Der Wert der potentielle Energie ist hier etwas größer als die Summe der potentiellen Energien für nur zwei Acetylen-Dimere. Die dritte Startgeometrie (Abb. 3.6, rechts), die einer kettenförmigen Aneinanderreihung von T-förmigen Dimeren entspricht, liefert nach der Energieminimierung eine Struktur, die zwei verzerrten, ineinander verzahnten Trimeren ähnelt. Energetisch ist diese Struktur etwas ungünstiger als das cyclische Tetramer.

**Abb. 3.6.:** *Energieminimierung der Acetylen-Tetramere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)*

3.1.4. Pentamere

Als energetisch günstigste Struktur wurde im Fall des Pentamers eine nicht-planare so genannte "4 + 1"-Struktur identifiziert; energetisch nur geringfügig ungünstiger ist eine planare cyclische Struktur [220].

3. Energieminimierungen

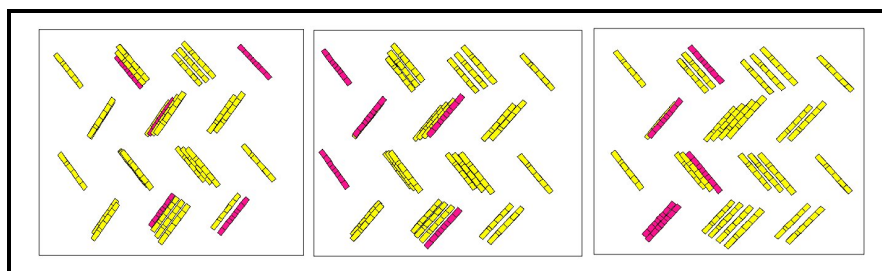


Abb. 3.7.: Acetylen-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Auch im Fall der Pentamere wurden drei verschiedene Startgeometrien ausgewählt (Abb. 3.7). Auch hier sind in den Strukturen, die aus den Energieminimierungen resultieren jeweils die Atome bzw. *dummies*, deren Abstände und Winkel zueinander in den Tabellen angegeben sind, gelb gekennzeichnet. Das jeweils zweite Paar, dessen Abstand angegeben ist, ist schwarz hervorgehoben, das dritte weiß.

Tab. 3.4.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Pentamere

Pentamerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-41.895	-29.091	-12.798	3.98	105.30
				6.40	
				5.50	
2	-39.294	32.293	-7.002	4.33	95.58
				4.27	105.51
3	-38.450	31.450	-7.009	4.28	
				8.45	106.57
				7.80	

Im Fall der ersten als Startgeometrie gewählten Struktur (Abb. 3.8, links) wird bei Durchführung der Minimierung die nicht-planare "4 + 1"-Struktur gefunden, in der ein Molekül oberhalb einer cyclischen Tetramer-Struktur liegt. In diesem Fall ist die Anzahl der favorisierten näherungsweise T-förmigen Wechselwirkungen acht [220]. Im zweiten Fall wurde eine planare Struktur gefunden (Abb. 3.8, Mitte). Diese Struktur kann als eine Verzahnung aus einem planaren Trimer und einem planaren Tetramer betrachtet werden und stellt ein lokales Minimum dar [226]. In diesem Fall beträgt die Anzahl der T-förmigen Wechselwirkungen nur sechs. Die dritte, nicht planare Struktur (Abb. 3.8, rechts) ist energetisch am wenigsten günstig. Sie entspricht einer verzerrten "4 + 1"-Struktur. Die planare cyclische Struktur der Geometrie C_{5h} [220] konnte über eine Minimierung ausgehend von Strukturmotiven, die im Kristall auftreten sind, nicht gefunden werden.

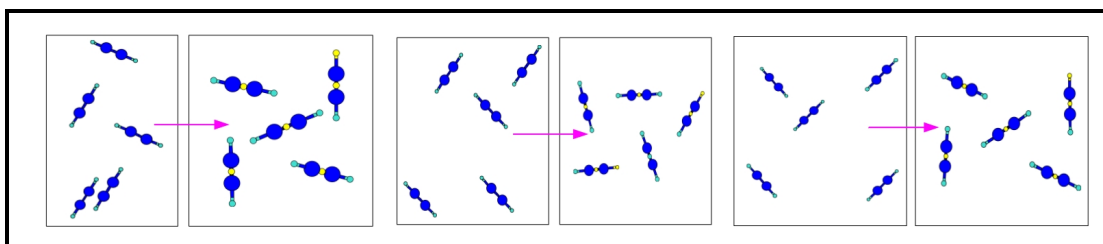


Abb. 3.8.: Energieminimierung der Acetylen-Pentamere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

3.1.5. Zusammenfassung

Bis auf die D_{2d} - und die planare cyclische Pentamer-Struktur konnten mit dieser Methode alle wichtigen (lokalen) Minimumstrukturen gefunden werden. Alle Minimumstrukturen zeichnen sich durch die maximal mögliche Anzahl der energetisch begünstigten T-förmigen Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen aus, was sich auch in den Werten der potentiellen Energien widerspiegelt. Da es sich bei den vorliegenden Berechnungen um Energieminimierungen handelt, können mit dieser Methode nur Geometrien erhalten werden, die energetisch nicht nur günstiger sind als die Startgeometrien, sondern die außerdem nicht durch eine Energiebarriere von der jeweiligen Startstruktur getrennt sind. Aus der Beobachtung, dass die beiden o. g. Strukturen nicht gefunden werden konnten, lässt sich deshalb schließen, dass zum Erreichen dieser Geometrien, ausgehend von den hier verwendeten Startgeometrien, entsprechende Energiebarrieren überwunden werden müssen.

3.2. Benzol

Analog zur der Vorgehensweise im Fall des Acetylens wurden auch hier als Startgeometrien zur Durchführung der Minimierungen jeweils zwei, drei, vier bzw. fünf Moleküle als Ausschnitte der Kristallstruktur ausgewählt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, die als Startgeometrien ausgewählten Strukturen in jedem Fall innerhalb eines größeren Kristallausschnitts darzustellen. Die in den Tabellen angegebenen Zahlenwerte der Abstände und Winkel beziehen sich auf die in den Abbildungen gelb bzw. weiß markierten Atome bzw. Molekülschwerpunkte.

3.2.1. Dimere

Die ersten Hinweise auf die Struktur des Benzol-Dimers lieferten elektrische Deflektion [227] und Molekularstrahlexperimente [228]; dadurch konnten alle nicht-polaren Geometrien als Minimumstrukturen ausgeschlossen werden. Weitere experimentelle Untersuchungen und Berechnungen verschiedener Geometrien [229] (SCF SI), [230] (Absorptionsspektroskopie), [231], [232], [234] (MP2), [235] (MP2) [236] (CCSD(T)) führten zu verschiedenen Ergebnissen bezüglich der Struktur des absoluten Minimums. Die Energiehyperfläche des hier verwendeten Potentials [10] liefert als absolutes Minimum eine verschobene *sandwich*-Struktur.

Als Startgeometrien für die Energieminimierungen wurden die in der Abbildung 3.9 farblich hervorgehobenen Molekülkombinationen ausgewählt. Die Ergebnisse der jeweiligen Berechnungen sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

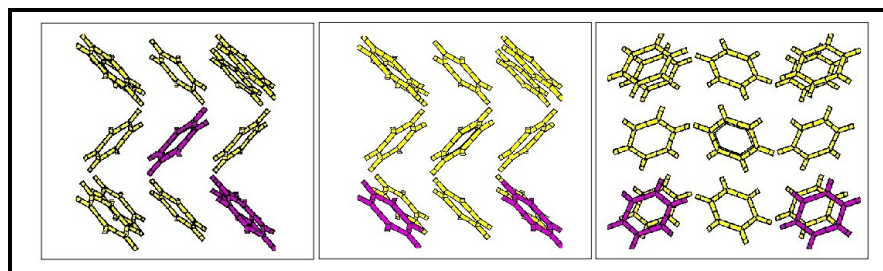


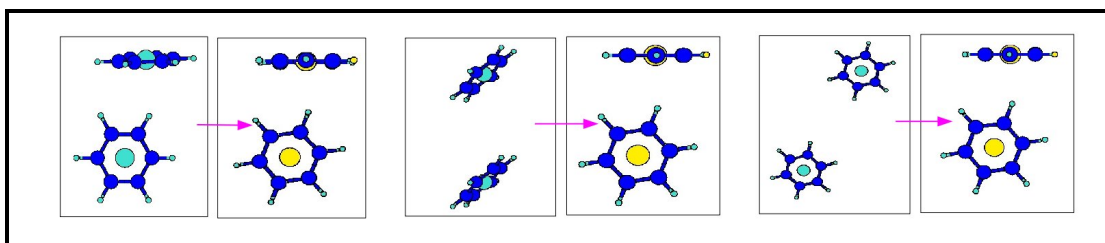
Abb. 3.9.: Benzol-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Die erste als Startgeometrie gewählte Struktur (Abb. 3.10, links) entspricht einer verzerrten T-förmigen Struktur, die zweite (Abb. 3.10, Mitte) einer stark aufgeweiteten *sandwich*-Struktur. Die dritte innerhalb der Kristallstruktur gegebene Geometrie (Abb. 3.10,

Tab. 3.5.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Dimere*

Dimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-10.474	-1.571	-8.903	4.99	97.91
2	-10.462	-1.564	-8.898	4.98	96.91
3	-10.498	-1.593	-8.904	4.99	97.81

rechts) weist keinerlei Gemeinsamkeiten mit einer der Minimumstrukturen auf. Jedoch entspricht keines der direkt benachbarten Paare innerhalb der Kristallstruktur einer Minimumstruktur [237].

**Abb. 3.10.:** *Energieminimierung der Benzol-Dimere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)*

Alle drei Energieminimierungen liefern im Rahmen der Rechengenauigkeit ein identisches Ergebnis und zwar eine *Cs-over-bond*-Geometrie [238]. Diese Geometrie stellt ein lokales Minimum auf der verwendeten Energiehyperfläche dar [10], jedoch - ebenso wie die T2-Struktur [240] - nicht die absolute Minimumstruktur. Die Beobachtung, dass keine der durchgeführten Energieminimierungen zu der verwendeten Minimumstruktur [239] führt, liefert einige Hinweise auf die Struktur der Energiehyperfläche. Denn trotz der geometrischen Ähnlichkeit der zweiten Startstruktur mit der parallel verschobenen *sandwich*-Struktur führt die Energieminimierung zu der T1-Geometrie und nicht zu der *sandwich*-Struktur. Da die zweite Startstruktur aufgrund numerischer Abweichungen keine exakt parallele Geometrie zeigt, ist es nicht völlig überraschend, dass der Weg über die Energiehyperfläche nicht zu der parallelen Minimumstruktur, sondern zur dem lokalen T-förmigen Minimum führt. Denn - bildlich gesprochen - liegt die nicht exakt parallele Geometrie wahrscheinlich an einem Punkt auf der Energiehyperfläche, in dessen Nähe sich "ein Eingang" zu dem das T-förmige lokale Minimum repräsentierende Tal befindet.

Die durchgeführten Berechnungen lassen beim Vergleich der einzelnen Beiträge erkennen, dass im Gegensatz zu den Acetylen-Dimeren, der größte Beitrag nicht durch die elektrostatischen Wechselwirkungen, sondern durch den Beitrag $E_{rep} + E_{dis}$ geliefert wird [241].

3. Energieminimierungen

3.2.2. Trimere

Das zur Durchführung der Berechnungen verwendete Potential [10] liefert als Trimer-Minimumstruktur im Gegensatz zu früheren Untersuchungen - wie z. B. spektroskopische Untersuchungen, die zu einer zick-zack-förmigen Struktur führten [242] - eine cyclische Geometrie, die auch mit anderen Methoden [243] (CCSD(T), [241] (*molecular tailoring approach*), [244] (MP2), [236] (CCSD(T)) unter Berücksichtigung der Mehrkörperbeiträge), [245] als Minimum erhalten wurde. Diese Struktur weist im Gegensatz zu allen anderen denkbaren Geometrien drei begünstigte verzerrte T-förmige Orientierungen auf.

Als Startstrukturen für die Energieminimierungen wurden die in Abbildung 3.11 farblich hervorgehobenen Geometrien gewählt. In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen wiedergegeben.

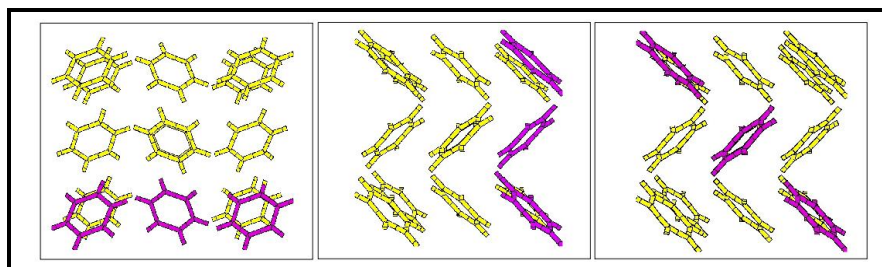


Abb. 3.11.: Benzol-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Zwei der durchgeführten Energieminimierungen liefern im Rahmen der Rechengenauigkeit als Zielstruktur diese cyclische Geometrie.

Tab. 3.6.: Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Trimere

Trimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-30.409	-3.233	-27.177	4.88	102.76
2	-30.411	-3.236	-27.175	4.88	102.70
3	-20.769	-3.042	-17.727	4.99	168.59

Die erste (Abb. 3.12, links) und die zweite (Abb. 3.12, Mitte) Startstruktur weisen keinerlei begünstigte Wechselwirkungen auf, weder eine T-förmige, noch eine *sandwich*-artige Geometrie. Die Energieminimierung führt in beiden Fällen zu der cyclischen Minimumstruktur. Die Energiehyperfläche ermöglicht also einen direkten Weg zum energetischen Minimum. Im Fall der dritten Struktur (Abb. 3.12, rechts) liefert die Energieminimierung

als Zielstruktur die später mit TT1 ([239]) bezeichnete Struktur.

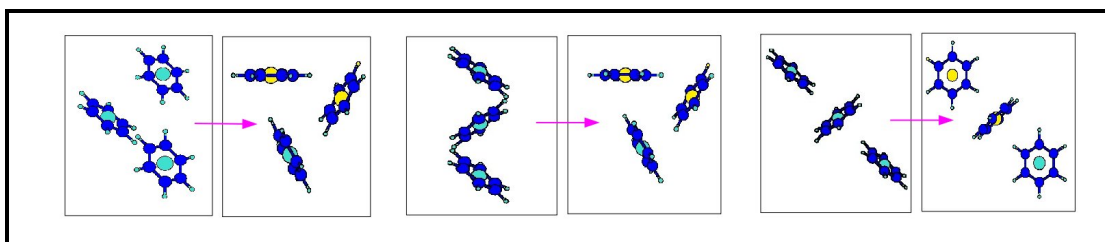


Abb. 3.12.: Energieminimierung der Benzol-Trimere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)

Diese Struktur weist zwar einen erheblich geringeren Betrag der potentiellen Energie auf (Tab. 3.6), da sie nur zwei Benzol-Benzol-Kontakte aufweist, ist jedoch durch ausreichend hohe Energiebarrieren von der Minimumstruktur getrennt, so dass sie im Rahmen einer Energieminimierung hier eine Zielstruktur darstellen kann.

Der Betrag der potentiellen Energie der cyclischen Geometrie entspricht nicht ganz dem dreifachen Wert des T-förmigen Dimers. Die Verzerrung der T-förmigen Geometrie hat aber nur einen geringen Einfluss auf die potentielle Energie. Das Verhältnis der einzelnen Beiträge zur potentiellen Energie verschiebt sich jedoch durch die Verzerrung zu einem stärkeren Einfluss des Beitrags von $E_{\text{rep}} + E_{\text{dis}}$ (2.3.2). Im Fall der TT1-Geometrie entsprechen sowohl die Beträge der potentiellen Energie als auch die einzelnen Beiträge in etwa dem doppelten Werte des für das T-förmige Dimer gefundenen Betrags. Das Verhältnis der Beiträge zueinander ändert sich nicht.

3.2.3. Tetramere

Das hier verwendete Potential [10] liefert als Tetramer-Minimumstruktur eine hochsymmetrische cyclische Struktur [241], [245]. Diese Struktur konnte jedoch ausgehend von Tetramer-Geometrien, die sich in der Kristallstruktur finden durch eine Energieminimierung nicht erhalten werden. Eine weitere cyclische Struktur [243] ist energetisch ungünstiger. Diese zweit günstigste Geometrie konnte mit Hilfe der Energieminimierungen erreicht werden. Beide cyclischen Strukturen weisen verschieden stark verzerrte T-förmige Geometrien auf.

3. Energieminimierungen

Als Startstrukturen zur Durchführung der Energieminimierungen wurden die in Abb. 3.13 farblich hervorgehobenen Geometrien gewählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.7 aufgelistet.

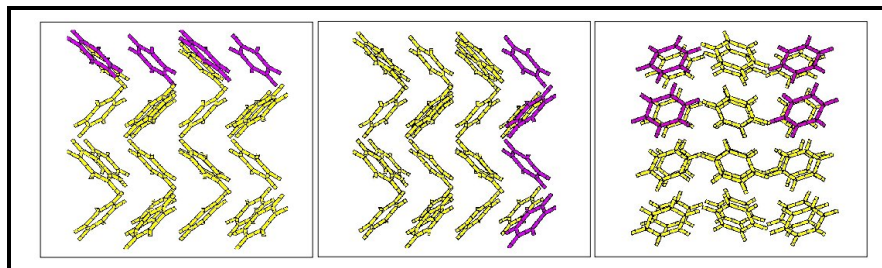


Abb. 3.13.: Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Die zweite (Abb. 3.14, Mitte) Startstruktur weist keine der begünstigten Wechselwirkungen auf; trotzdem liefern sowohl die erste als auch die zweite Startstruktur bei Durchführung einer Energieminimierung als Zielstruktur die cyclische C2-Geometrie ([239]).

Tab. 3.7.: Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Tetramere

Tetramerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-47.884	-5.143	-42.740	8.67	91.92
				4.92	107.58
2	-47.883	-5.143	-42.740	8.67	91.29
				4.92	107.58
3	-20.988	-3.320	-17.668	4.99	97.58

Die erste Startstruktur entspricht zwar einer “doppelt” parallelen Geometrie, jedoch führen auch hier wie im Fall des Dimers (Absch. 3.2.1), geringe numerische Abweichungen dazu, dass die Symmetrie nicht exakt der des lokalen Minimums entspricht. Die dritte Startstruktur entspricht zwei voneinander unabhängigen Dimeren und die Energieminimierung führt ebenfalls nur zu einer Geometrie, die zwei T-förmigen Dimerstrukturen entspricht. Das Erreichen eines stationären Punktes einer tatsächlichen Minimumstruktur ist hier nicht möglich, da der Abstand der beiden T-förmigen Paare voneinander auch hier, wie im Fall der zweiten Acetylen-Tetramerstartstruktur, den Abscheideradius von 0,9 nm überschreitet.

Im Fall der cyclischen Geometrie, in der fünf stark verzerrte T-förmige Wechselwirkungen vorliegen, entspricht der Betrag der potentiellen Energie weniger als dem fünffachen Wert der potentiellen Energie des Dimers. Hier führt die Verzerrung also zu einer Verringerung der potentiellen Energie. Die dritte Struktur entspricht zwei unabhängigen Dimeren.

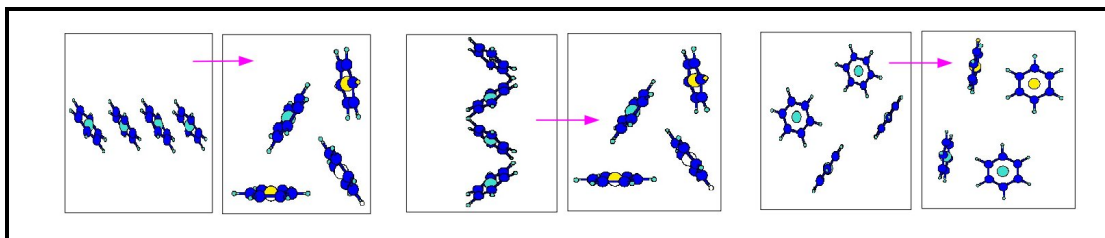


Abb. 3.14.: Energieminimierung der Benzol-Tetramere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)

Im Fall der cyclischen Struktur ist jedoch die Abnahme des Beitrags von $E_{\text{rep}} + E_{\text{dis}}$ (Abschn. 2.3.2) geringer als die Abnahme des Beitrags E_{el} .

3.2.4. Pentamere

Das vorliegende Potential [10] liefert im Fall der Pentamere drei verschiedene cyclische Strukturen als energetisch günstigste stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche [239], wobei die ersten beiden sich energetisch nur geringfügig voneinander unterscheiden. Beide konnten mit Hilfe der hier durchgeführten Energieminimierungen nicht gefunden werden. Eine der Energieminimierungen konnte jedoch die dritte cyclische Struktur liefern, eine weitere eine leicht verzerrte Form derselben.

Als Startstrukturen wurden die in Abbildung 3.15 dargestellten Geometrien gewählt; die Ergebnisse der Energieminimierungen sind in Tabelle 3.8 wiedergegeben.

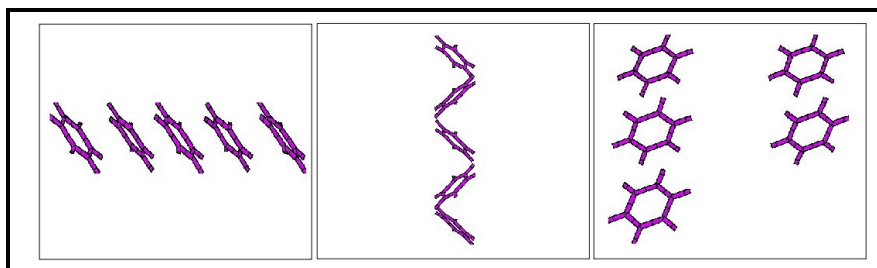


Abb. 3.15.: Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

3. Energieminimierungen

Eine der durchgeführten Energieminimierungen (Abb. 3.16, Mitte) liefert die cyclische C3-Geometrie ([239]), eine weitere eine leicht verzerrte Form dieser Geometrie (Abb. 3.16, links). Die dritte Startstruktur (Abb. 3.16, rechts) führt zu einem unabhängigen Dimer und einem unabhängigen Trimer.

Tab. 3.8.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Benzol-Pentamere*

Pentamerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-62.038	-8.151	-53.887	9.00	76.37
				5.68	147.55
2	-64.586	-8.070	-56.516	4.91	73.29
				5.69	150.11
3	-31.359	-4.784	-26.574	4.99	97.91
				4.99	97.98

Im Fall der Energieminimierung der ersten Startstruktur weist die Zielstruktur sechs verzerrt T-förmige Kontakte auf und der Betrag der potentiellen Energie entspricht in etwa dem sechsfachen Betrag der potentiellen Energie des T-förmigen Dimers, im zweiten Fall mehr als dem sechsfachen Betrag. Diese Struktur weist 5 T-förmige und zwei *sandwich*-artige Strukturmodule auf. Die dritte Struktur entspricht einer Trimer-Struktur und einer unabhängigen Dimerstruktur. Die potentielle Energie entspricht der Summe der potentiellen Energien eines Dimers und eines Trimers. Auch hier führt der große Abstand der beiden Einheiten voneinander in der Startstruktur wieder dazu, dass keine wirkliche Minimumstruktur erreicht werden kann.

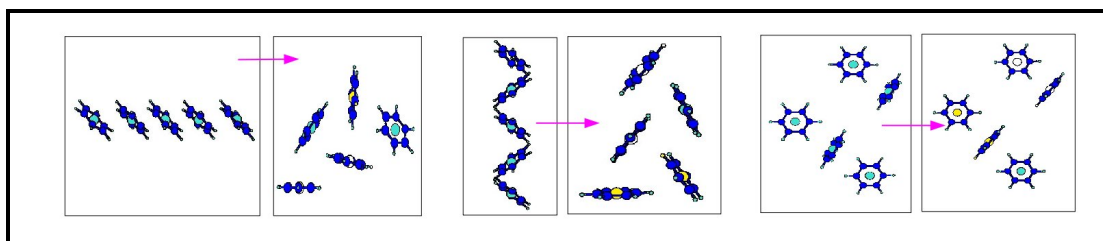


Abb. 3.16.: *Energieminimierung der Benzol-Pentamere 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)*

Betrachtet man die einzelnen Beiträge zur potentiellen Energie, kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis wie im Fall des cyclischen Tetramers.

3.2.5. Zusammenfassung

Ausschließlich im Fall der Trimere konnte hier als Zielstruktur eine Struktur gefunden werden, die einer Minimumstruktur auf der mit Hilfe des Potentials berechneten Energiehyperfläche entspricht. Bei der Energieminimierung der Dimere konnte in allen Fällen das energetisch etwas weniger günstige lokale Minimum erreicht werden. Im Fall der Dimere ist jedoch die Energiedifferenz der verschiedenen Minima sehr gering (0.36 kJ/mol) [239]. Die Energieminimierungen der Tetramere und Pentamere liefern zwar lokale Minima auf der Energiehyperfläche, jedoch nicht die absoluten Minimumstrukturen. Diese Beobachtung kann einen ersten Hinweis auf die Struktur der Energiehyperfläche liefern. Die Struktureinheiten, die sich in der Kristallstruktur finden, sind durch Energiebarrieren von den Minimumstrukturen entsprechender kleiner Aggregate getrennt. Weiterhin führt die Betrachtung der Struktureinheiten der Kristallstruktur zu der Beobachtung, dass keine der direkten Nachbarwechselwirkungen der absoluten Minimumstruktur entspricht.

Weiterhin lässt ein Vergleich der Geometrien benachbarter Benzol-Moleküle innerhalb der Zielstrukturen erkennen, dass die Schwerpunktsabstände der Moleküle unabhängig von der gegenseitigen Orientierung in jedem Fall zwischen 4.8 und 5.0 Å liegen. Außerdem sind erst bei einer der Pentamerstrukturen verzerrte Benzol-Benzol-*sandwich*-Wechselwirkungen zu erkennen. Die Werte der einzelnen Beiträge zur potentiellen Energie zeigen, dass im Gegensatz zu den Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen der elektrostatische Beitrag erheblich geringer ist.

3.3. Acetylen-Benzol

Auch im Fall der gemischten Spezies wurde wie zuvor vorgegangen. Es wurden als Startgeometrien zur Durchführung der Minimierungen Aggregate von zwei, drei, vier bzw. fünf Molekülen als Ausschnitte der Kristallstruktur ausgewählt. Auch hier wurde der besseren Übersichtlichkeit halber darauf verzichtet, die als Startgeometrien ausgewählten Moleküle in jedem Fall innerhalb eines größeren Kristallausschnitts darzustellen. In der folgenden Abbildung ist nochmals ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wiedergegeben. Die in den Tabellen angegebenen Werte für die Abstände und Winkel beziehen sich wieder auf die in den Abbildungen gelb bzw. weiß oder schwarz gekennzeichneten Atome bzw. *dummies*. Im Fall des Benzols wurde als Bezugspunkt der Molekülschwerpunkt gewählt.

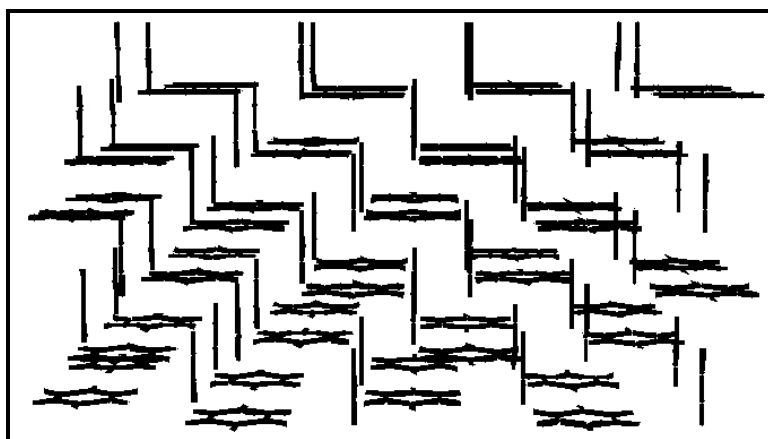


Abb. 3.17.: Ausschnitt aus der Acetylen-Benzol-Kristallstruktur

3.3.1. Dimere

Als energetisches Minimum für das Acetylen-Benzol-Dimer wurde mit Hilfe experimenteller Studien eine T-förmige Geometrie, die eine $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi$ -Wechselwirkung aufweist, gefunden [246] (MP2), [247]. Alle anderen stationären Punkte auf der Energiehyperfläche [11] sind energetisch weitaus weniger begünstigt und stellen keine lokalen Minima dar.

Als Startgeometrien für die Energieminimierungen wurden die in Abbildung 3.18 farblich hervorgehobenen Moleküle ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3.9 wiedergegeben.

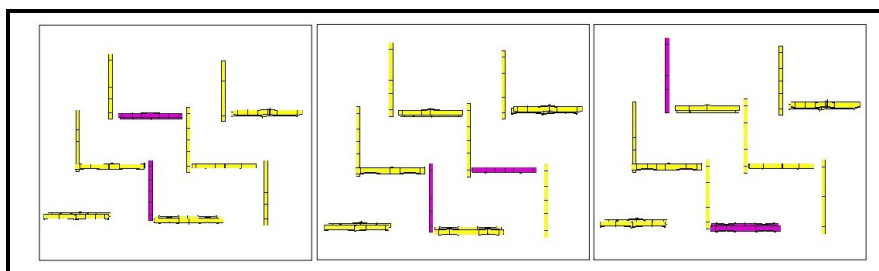


Abb. 3.18.: Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Tab. 3.9.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Dimere

Dimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-11.588	-4.552	-7.035	4.11	180.00
2	-11.563	-4.496	-7.066	4.13	179.52
3	-11.605	-4.538	-7.066	4.13	179.90

Im Gegensatz zum reinen Acetylen-Kristall findet sich bei der gemischten Spezies die Dimer-Minimums-Geometrie auch in der Kristallstruktur in kaum veränderter Form wieder (Abb. 3.19, links). Die zweite als Startgeometrie gewählte Struktur entspricht einer stark verzerrten SS2-Geometrie (Abb. 3.19, Mitte) [11]; die dritte innerhalb der Kristallstruktur gegebene Benzol-Acetylen-Geometrie (Abb. 3.19) weist keine Ähnlichkeit mit einer Struktur auf, die einem der stationären Punkte entspricht.

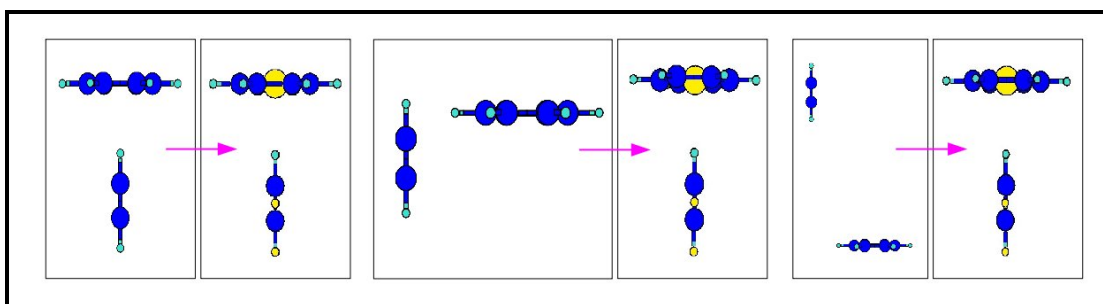


Abb. 3.19.: Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Dimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

In allen drei Fällen liefert die Energieminimierung ein im Rahmen der Rechengenauigkeit identisches Ergebnis und zwar die T-förmige Minimumstruktur. Da die T-Geometrie gegenüber den anderen, den stationären Punkte auf der Energiehyperfläche entsprechenden Punkten, stark energetisch begünstigt ist, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen.

3. Energieminimierungen

Weiterhin liefert dieses Ergebnis einen Hinweis auf die Struktur der Energiehyperfläche: Trotz der geometrischen Ähnlichkeit zwischen der zweiten Startstruktur und der SS2-Geometrie [173], wird als Zielstruktur der Energieminimierung die T-förmige Geometrie erhalten, da die SS2-Struktur kein lokales Minimum, sondern einen Sattelpunkt darstellt [239]. Ein weiterer offensichtlicher Unterschied zu den reinen Acetylen-Spezies, der in gleicher Weise bei der Betrachtung der Trimere, Tetramere und Pentamere zu erkennen ist, liegt in den verschiedenen Beiträgen zur potentiellen Energie. Während im Fall des reinen Acetylens der größte Beitrag zur potentiellen Energie aus elektrostatischer Wechselwirkung besteht, macht im Fall der gemischten Spezies die Summe aus $E_{\text{rep}} + E_{\text{dis}}$ den weitaus höheren Anteil aus (Abschn. 2.3.2).

3.3.2. Trimere BzAc_2

Das den Berechnungen zu Grunde liegende Potential [11] liefert als energetisches Minimum eine cyclische Geometrie; energetisch nur geringfügig weniger begünstigt ist eine (doppelt) T-förmige Geometrie (TT1) [239]. Der entscheidende Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Art der Wechselwirkungen. Die TT1-Geometrie weist insgesamt zwei Wechselwirkungen auf, die der begünstigten T-förmigen Dimer-Geometrie entsprechen. Die cyclische Geometrie weist jeweils drei verzerrte Wechselwirkungen auf: Eine T-förmige Acetylen-Benzol-Wechselwirkung, eine ebenfalls T-förmige Acetylen-Acetylen-Wechselwirkung und eine T-förmige Benzol-Acetylen-Wechselwirkung (T'), bei der die beiden Moleküle gegenüber der T-Geometrie miteinander vertauscht sind.

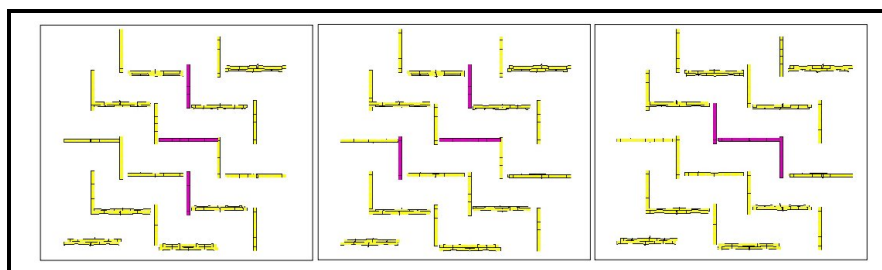


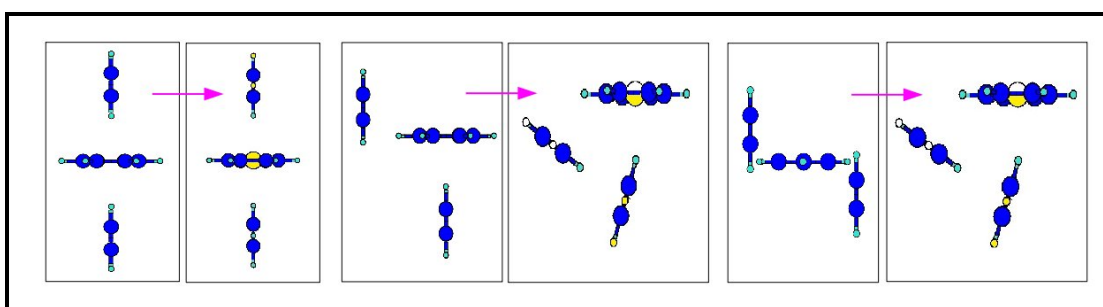
Abb. 3.20.: *Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall*

Als Startstrukturen für die Durchführung der Energieminimierung wurden die, aus den in Abbildung 3.20 farblich hervorgehobenen Molekülen bestehenden, Geometrien gewählt. Die Ergebnisse der Energieminimierungen finden sich in Tabelle 3.10.

Aufgrund des wiederkehrenden Strukturmotivs in der Kristallstruktur findet sich die begünstigte TT1-Geometrie im Kristall wieder, ebenso ist ein Motiv zu erkennen, das grob einer verschobenen T'-Geometrie entspricht.

Tab. 3.10.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Trimere*

Trimerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-22.572	-8.392	-14.191	4.15	180.00
2	-23.720	-12.339	-11.380	4.07	166.65
				4.84	126.74
3	-23.719	-12.342	-11.375	4.07	166.70
				4.85	127.43

**Abb. 3.21.:** *Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Trimere 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)*

Die Energieminimierung des ersten Trimers (Abb.3.21, links) liefert als Ergebnis aufgrund der großen Ähnlichkeit natürlich die TT1-Geometrie. In den Fällen der beiden anderen Startgeometrien (Abb. 3.21, Mitte, rechts) führt die Energieminimierung jeweils zu der cyclischen, energetisch am stärksten begünstigten Struktur. Hervorzuheben ist an dieser Stelle die, trotz der großen Ähnlichkeit der Werte der potentiellen Energie der beiden Zielstrukturen, unterschiedliche Zusammensetzung dieser Werte. Den Hauptbeitrag zur Gesamtenergie liefert im Fall der TT1-Geometrie, analog zum T-förmigen Dimer, die Summe aus $E_{rep} + E_{dis}$ (Absch. 2.3.2). Die cyclische Geometrie weist im Gegensatz zur TT1-Geometrie eine verzerrt T-förmige Acetylen-Acetylen-Wechselwirkung auf. Da im Fall dieser Wechselwirkung der Anteil von E_{el} größer ist, weist auch das cyclische Trimer einen größeren E_{el} -Anteil auf.

3.3.3. Tetramere $BzAc_3$

Die Energiehyperfläche des zur Durchführung der Berechnungen verwendeten Potentials [11] weist mindestens sieben stationäre Punkte auf ([239]). Aufgrund der Tatsache, dass der Cokristall eine Acetylen-Benzol-Zusammensetzung von 1:1 aufweist, kann die Kristallstruktur keines der $BzAc_3$ -Struktur motive der stationären Punkte aufweisen.

3. Energieminimierungen

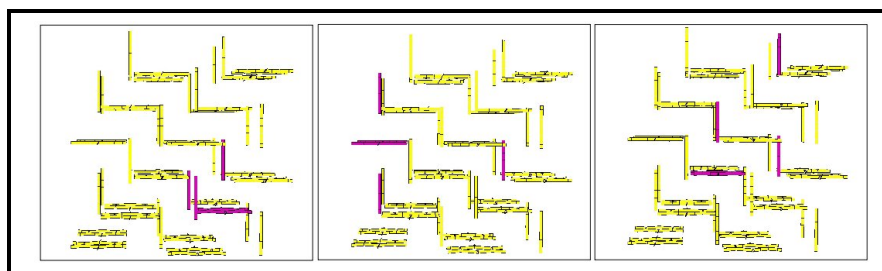


Abb. 3.22.: Acetylen-Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall

Die als Startgeometrien ausgewählten Strukturen sind in Abbildung 3.22 wiedergegeben, die Ergebnisse der Energieminimierungen in Tabelle 3.11.

Tab. 3.11.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Tetramere

Tetramerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-34.657	-18.051	-16.510	4.02	165.40
				4.77	122.22
2	-35.023	-16.384	-18.638	4.15	177.62
				4.90	167.25
3	-35.338	-22.391	-13.244	4.00	157.78
				7.69	131.32

Das Ergebnis der Energieminimierung entspricht im ersten Fall (Abb. 3.23, links) im Rahmen der Rechengenauigkeit dem später als t3 [239] bezeichneten stationären Punkt auf der Energiehyperfläche. Die Zielstrukturen zwei und drei (Abb. 3.23, Mitte, rechts) entsprechen den stationären Punkte t7 und t2 ([239]).

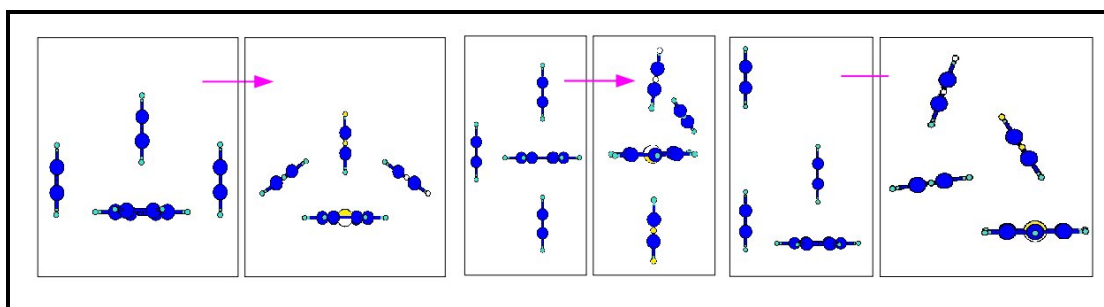


Abb. 3.23.: Energieminimierung der BzAc₃ 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

Im Verlauf der Energieminimierungen der ersten und der zweiten Startstruktur bleibt während der Umlagerung jeweils ein begünstigtes T-förmiges Acetylen-Benzol-Strukturmotiv erhalten; im Verlauf der Energieminimierung der dritten Startstruktur wird auch diese Wechselwirkung verzerrt und es resultiert eine cyclische Ac_3 -Struktur mit einem zusätzlichen Benzol-Molekül. Trotz der geringen Unterschiede in den drei Werten für die potentielle Energie setzen sich die Gesamtwechselwirkungen jeweils aus recht unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Die erste Zielstruktur weist ein T-förmiges Acetylen-Benzol-Strukturmotiv und zwei verzerrte T-förmige Acetylen-Acetylen-Struktur motive auf. Die zweite Zielstruktur entspricht einem cyclischen $BzAc_2$ -Trimer verknüpft mit einem T-förmigen Acetylen-Benzol-Dimer. Die dritte Struktur entspricht einem cyclischen Acetylen-Trimer, verknüpft mit einem stark verzerrten T-förmigen Acetylen-Benzol-Dimer. Damit weisen die beiden letzten jeweils eine energetisch begünstigte Trimer-Teilstruktur auf. Im Gegensatz zu den Dimeren und Trimeren ist im Fall der $BzAc_3$ -Cluster aufgrund der Zusammensetzung keine Struktur möglich, die ausschließlich Acetylen-Benzol-Wechselwirkungen aufweist. Aus diesem Grund ist in allen drei Fällen der Beitrag von E_{el} größer.

3.3.4. Tetramere Bz_2Ac_2

Die aus dem verwendeten Potential [11] resultierende Energiehyperfläche weist mindestens neun stationäre Punkte auf ([239]). In dem hier diskutierten Fall (Bz_2Ac_2) besteht wiederum die Möglichkeit, eine der den stationären Punkten entsprechende Geometrie direkt innerhalb der Kristallstruktur wiederzufinden.

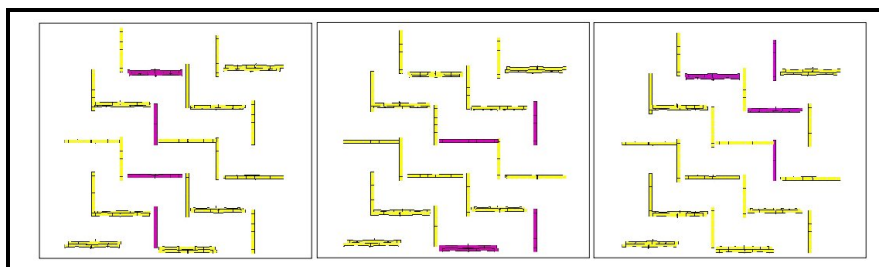


Abb. 3.24.: *Acetylen-Benzol-Tetramerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) im Kristall*

Die zur Durchführung der Energieminimierung ausgewählten Geometrien sind in Abbildung (3.24) wiedergegeben, die Ergebnisse in Tabelle 3.12.

3. Energieminimierungen

Tab. 3.12.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Tetramere

Tetramerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-34.138	-12.657	-21.471	4.14	179.86
				4.14	179.86
2	-39.536	-12.460	-27.067	4.12	176.03
				4.13	177.33
3	-39.421	-12.228	-27.185	4.13	176.47
				4.88	123.29

Die als Ergebnis der Energieminimierung der ersten Startstruktur erhaltene Geometrie entspricht im Rahmen der Rechengenauigkeit der später mit tt9 bezeichneten Struktur [239]; die Ergebnisse der Energieminimierungen der zweiten und dritten Startstruktur den Strukturen tt6 bzw. tt7 [239]. Im Fall der ersten Geometrie bleibt aufgrund des Aufbaus des Kristalls das Strukturmotiv wiederum komplett erhalten.

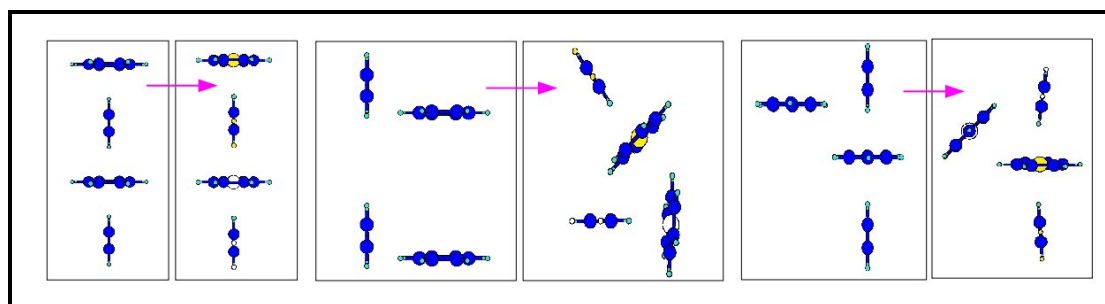


Abb. 3.25.: Energieminimierung der Bz_2Ac_2 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

Die stärkste Veränderung der Geometrie ist im Verlauf der Energieminimierung der zweiten Startstruktur zu beobachten. Die Zielstruktur weist jeweils zwei separate verzerrte T-förmige Benzol-Acetylen-Wechselwirkungen auf, außerdem beinhaltet sie eine cyclische Bz_2Ac -Geometrie. Die dritte Zielstruktur zeigt ebenfalls zwei (nicht separate) verzerrte T-förmige Benzol-Acetylen-Wechselwirkungen und einen Bz_2Ac -Cyclus. Aufgrund der Tatsache, dass keine der Strukturen eine direkte Acetylen-Acetylen-Wechselwirkung aufweist, ist der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung zur gesamten potentiellen Energie in diesem Fall wiederum geringer als im Fall der $BzAc_3$ -Strukturen.

3.3.5. Pentamere $BzAc_4$

Die mit Hilfe des verwendeten Potentials erhaltene Energiehyperfläche [11] liefert für die Zusammensetzung $BzAc_4$ mindestens dreizehn stationäre Punkte ([239]). Aufgrund der Zusammensetzung des Kristalls kann auch hier wie im Fall der $BzAc_3$ -Tetramere keines der geometrieoptimierten Aggregate das Strukturmotiv des Kristalls aufweisen.

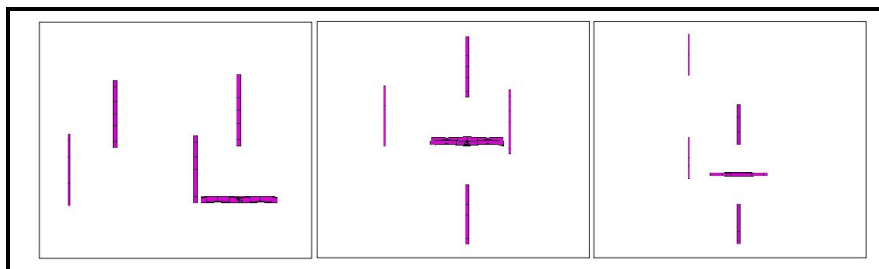


Abb. 3.26.: *Acetylen-Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)*

Die bei Durchführung der Energieminimierung als Startstrukturen ausgewählten Geometrien sind in Abbildung (3.24) wiedergegeben. Die Ergebnisse der Energieminimierungen zeigt Tabelle 3.13.

Tab. 3.13.: *Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Pentamere*

Pentamerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-49.518	-26.888	-22.627	3.96	154.36
				7.37	137.34
				4.00	89.65
2	-46.278	-22.665	-23.611	4.01	162.04
				4.14	177.56
				7.32	141.74
3	-46.716	-26.264	-20.449	4.14	174.87
				4.01	156.82

Die Energieminimierung der ersten Startstruktur liefert im Rahmen der Rechengenauigkeit den später mit p3 [239] bezeichneten stationären Punkt (Abb. 3.27, links). Die Energieminimierung der zweiten Startstruktur führt zu einer leicht verzerrten Geometrie p7 [239] (Abb. 3.27, Mitte). Im dritten Fall entspricht das Ergebnis der Struktur des stationären Punktes p8 [239] (Abb. 3.27, rechts).

3. Energieminimierungen

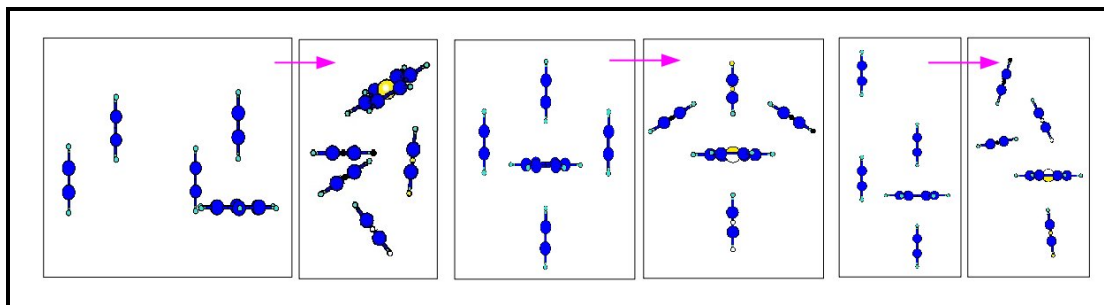


Abb. 3.27.: Energieminimierung der $BzAc_4$ 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

Auch hier ist wieder zu beobachten, dass keine der Zielstrukturen dem absoluten energetischen Minimum entspricht [239]. Die stärkste Veränderung der Geometrie ist im Verlauf der Energieminimierung der ersten Startstruktur zu beobachten (Abb. 3.27, links). Obwohl das Strukturmotiv der Startgeometrie zwei parallele Acetylen-Acetylen- und eine T-förmige Acetylen-Benzol-Struktur motive aufweist, erfolgt eine Umlagerung zugunsten einer Struktur die mehrere verzerrte T-förmige Wechselwirkungen aufweist.

Im zweiten und dritten Fall (Abb. 3.27, Mitte, rechts) erfolgt jeweils nur eine geringfügige Verschiebung der Moleküle gegeneinander, woraus Strukturen resultieren, die eine hohe Anzahl begünstigter Kontakte aufweisen. Die zweite Zielstruktur beinhaltet zwei T-förmige Benzol-Acetylen-, zwei verzerrte T-förmige Acetylen-Acetylen-Struktur motive und zwei verzerrte T'-Acetylen-Benzol-Struktur motive. Dabei ist zu beobachten, dass die Verzerrung der T-förmigen Struktur motive mit zunehmender Cluster-Größe zunimmt. Die dritte Zielstruktur weist zwei T-förmige Benzol-Acetylen-Struktur motive, verknüpft mit einem Ac_3 -Cyclus auf. Die potentiellen Energien der Zielstrukturen zwei und drei unterscheiden sich nur geringfügig voneinander; die Beiträge aus E_{el} und $E_{rep+dis}$ (Absch. 2.3.2) unterscheiden sich stärker voneinander. Die dritte Zielstruktur, die einen Ac_3 -Cyclus beinhaltet und damit die größte Anzahl von Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen beinhaltet, weist den größten Beitrag von E_{el} zur gesamten potentiellen Energie auf.

3.3.6. Pentamere Bz_2Ac_3

Die dem Potential entsprechende Energiehyperfläche [11] weist mindestens 24 stationäre Punkte auf [239]). Im Fall der Bz_2Ac_3 -Pentamere kann aufgrund der Zusammensetzung die Geometrie eines der stationären Punkte in der Kristallstruktur nahezu unverändert wiederkehren.

Die Startstrukturen zur Durchführung der Energieminimierung sind in Abbildung 3.28 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Energieminimierung sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

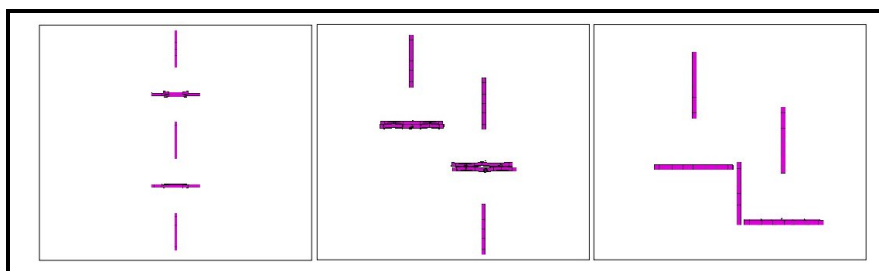


Abb. 3.28.: Acetylen-Benzol-Pentamerstartstrukturen 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts)

Tab. 3.14.: Ergebnisse der Energieminimierung der Acetylen-Benzol-Pentamere

Pentamerstartstrukturen	E_{pot} [kJ/mol]	E_{el} [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	$E_{rep} + E_{dis}$ [kJ/mol] (Absch. 2.3.2)	Abstand [Å]	Winkel [°]
1	-45.382	-16.787	-28.593	4.14	179.86
				4.14	179.86
2	-51.796	-20.770	-31.018	4.13	177.04
				4.15	174.97
				4.64	106.83
3	-56.193	-24.697	-31.487	4.13	176.65
				4.00	157.42
				4.79	63.58

Die Energieminimierung der ersten Startstruktur liefert als Zielstruktur die später mit pp24 bezeichnete Geometrie ([239]). Die zweite und dritte Zielstruktur entsprechen den Geometrien pp20 bzw. pp4 ([239]).

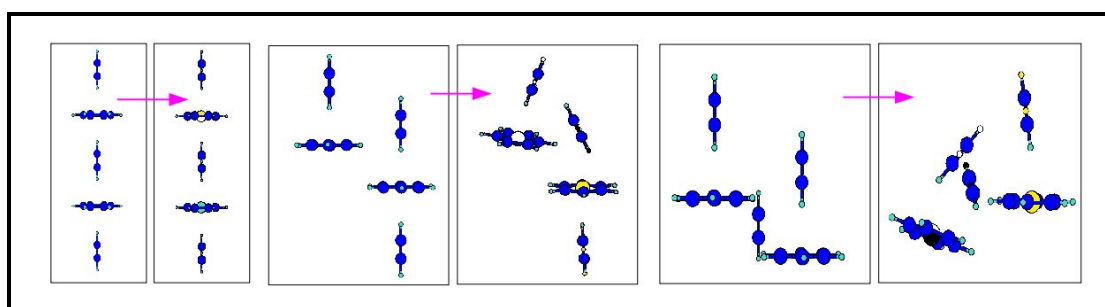


Abb. 3.29.: Energieminimierung der Bz_2Ac_3 1 (links), 2 (Mitte), 3 (rechts)

Im Verlauf der Energieminimierung der ersten Startstruktur (Abb. 3.29, links) bleibt auch

3. Energieminimierungen

hier wieder, wie schon bei den anderen linearen $\cdots Ac \cdots Bz \cdots$ -Einheiten der kleineren Cluster die Geometrie nahezu unverändert erhalten. Trotz der geringen energetischen Begünstigung dieser Struktur erfolgt keine Umlagerung. Im zweiten und auch im dritten Fall (Abb. 3.29, Mitte, rechts) erfolgt jeweils nur eine geringfügige Verschiebung der Moleküle gegeneinander, die jedoch zu einem erheblichen Energiegewinn führen. Beide Strukturen weisen jeweils miteinander verknüpfte verzerrte T-förmige Benzol-Acetylen- und Acetylen-Acetylen-Kontakte, außerdem parallel-verschobene Benzol-Benzol-*sandwich*-Kontakte auf. Die erste Zielstruktur ist hier die einzige, die keinerlei Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen aufweist. Dies wiederum liegt im Einklang mit der Tatsache, dass der Beitrag zur potentiellen Energie von $E_{\text{rep+dis}}$ (Absch. 2.3.2) in etwa anderthalb mal so groß ist wie der E_{el} -Beitrag.

3.3.7. Zusammenfassung

Nur im Fall der Dimere und Trimere konnten hier bei der Durchführung der Energieminimierung die jeweiligen absoluten Minimumstruktur erhalten werden. Alle anderen Zielstrukturen stellen lokale Minima auf der Energiehyperfläche dar, sind jedoch häufig energetisch erheblich weniger begünstigt. Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang mit der Tatsache, dass das wichtigste, im Kristall wiederkehrende Strukturmotiv linear alternierend verknüpfter $\cdots Ac \cdots Bz \cdots$ -Einheiten nur im Fall des Dimers für die Cluster das energetische Minimum darstellt. In allen anderen Fällen entspricht diese Geometrie zwar einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche, ist jedoch energetisch weniger begünstigt. Diese Beobachtung liefert bereits einen ersten Hinweis auf die Struktur der Energiehyperfläche: Die Tatsache, dass diese Strukturen im Verlauf der Energieminimierung erhalten bleiben, deutet darauf hin, dass sie (lokale) Minima auf der Energiehyperfläche darstellen und keinesfalls Sattelpunkte.

Weiterhin ist bei einem Vergleich der Geometrien zu erkennen, dass der Schwerpunktsabstand zwischen benachbarten Benzol- und Acetylen-Molekülen unabhängig von der gegenseitigen Orientierung zueinander mit einer Ausnahme immer zwischen vier und fünf Å liegt. Außerdem nimmt die Verzerrung der T-förmigen Kontakte mit zunehmender Clustergröße zu.

Letztendlich ist bei einem Vergleich der Werte von E_{el} und $E_{\text{rep+dis}}$ (Absch. 2.3.2) ein Zusammenhang zwischen der Größe dieser Beiträge zur potentiellen Energie und der Anzahl der Acetylen-Benzol- bzw. der Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen zu erkennen. In allen Strukturen, die ausschließlich Benzol-Acetylen-Wechselwirkungen (oder Benzol-Benzol-Wechselwirkungen) aufweisen, ist der Betrag $E_{\text{rep+dis}}$ etwa 1.5 mal so groß wie der Betrag E_{el} . Mit zunehmender Anzahl der Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen wächst der Beitrag der elektrostatischen Energie bis ein Verhältnis von etwa $E_{\text{el}} : E_{\text{rep+dis}}$ von 1.5 : 1 erreicht ist.

Zusammenfassend ermöglicht die Geometrieoptimierung von Kristallstrukturausschnitten Schlussfolgerungen bzw. Beobachtungen zu drei verschiedenen Punkten: Hinweise auf die Struktur der Energiehyperfläche und Bevorzugung der linearen, im Kristall wiederkehrenden $\cdots Ac \cdots Bz \cdots$ Sequenz, Beobachtungen bezüglich der bevorzugten Orientierungen der Moleküle zueinander und Einfluss der Clustergröße; und schließlich konnte ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der verschiedenen Wechselwirkungen und der einzelnen Beiträge zur potentiellen Energie hergestellt werden.

4. Simulation kleiner Cluster

Molekularstrahltechnik [248], [249], [250] kombiniert mit spektroskopischen Methoden [251] (VIS [252] oder IR [253], [254]) ermöglicht es, detaillierte Informationen bezüglich der Strukturen isolierter Moleküle und van der Waals Komplexe in der Gasphase bei tiefen Temperaturen [255] zu erhalten. Sowohl im Fall der verschiedenen Acetylen-Aggregate [217], [221], [132] als auch im Fall der gemischten Acetylen-Benzol-Aggregate [13] erwies sich diese Technik als nützlich, um die Strukturen der verschiedenen Cluster zu erhalten.

Eine Möglichkeit, ein solches Experiment zu simulieren besteht darin, Simulationen kleiner Cluster in einem nVT -Ensemble bei tiefen Temperaturen und unter Ausschluss der Wechselwirkung mit anderen Clustern durchzuführen. Die Analogie zum Experiment liegt dabei darin, dass die Bedingungen unter denen die Untersuchungen nach der Expansion des Strahls durchgeführt werden, durch dieses Ensemble am besten angenähert werden können. Diese Untersuchungen finden zwar bei tiefen Temperaturen statt, jedoch ist die Temperatur zum Zeitpunkt der Messung nicht genau definiert; aus diesem Grund werden alle Simulationen bei 10 K, 30 K und bei 50 K durchgeführt.

Ziel dieser Untersuchung ist es, herauszufinden, welche Cluster-Strukturen in dem Temperaturbereich, in dem die spektroskopischen Untersuchungen stattfanden, im Verlauf der Simulation stabil bleiben und welche Clusterstrukturen sich umlagern. Die entsprechenden Beobachtung sollten Schlüsse darauf zulassen, welche energetisch ungünstigeren Strukturen stabil bleiben, weil die entsprechende Barriere bei der Simulationstemperatur nicht überwunden werden kann.

Zur Auswertung der Simulationen bieten sich hier mehrere Verfahren an: Eine Möglichkeit ist die Betrachtung der potentiellen Energie im Verlauf der Simulation. Differieren die Energien der verschiedenen Strukturen in ausreichendem Maße voneinander, ist es anhand der Energieänderung möglich, die verschiedenen Strukturen voneinander zu unterscheiden. Als weitere Möglichkeit bietet sich die GROMACS-Funktion *dist* an. Bei dieser Analysemethode wird der Abstand der verschiedenen Molekülschwerpunkte (d_{SP}) voneinander berechnet. Erfolgt eine Umlagerung, sollten sich die Werte im Verlauf der Simulation ändern. Je nach Größe des Clusters und Art der Umlagerung kann so eine sinnvolle Auswahl erfolgen.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden alle Simulationen, bei denen eine Umlagerung zu beobachten war, noch jeweils fünf mal mit unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten durchgeführt. Für diese Berechnungen wiedergegeben sind als Ergebnisse nur der Zeitpunkt, an dem eine Umlagerung zu beobachten ist und die durchschnittliche potentielle Energie nach erfolgter Umlagerung. Nur im Fall der Simulationen, die keine als stabil anzusehende Zielstruktur zeigen, ist der zeitliche Verlauf der potentiellen Energie wiedergegeben (Anhang B). Bei Betrachtung der Zahlenwerte der potentiellen Energien ist jeweils zu berücksichtigen, dass die potentielle Energie der Zielstrukturen bei einer erhöhten Temperatur von dem Wert abweichen kann, der mit Hilfe der Energieminimierung erhalten wurde.

4.1. Acetylen

Als Startgeometrien für die Simulationen wurden im Fall des Acetylens die durch Energieminimierung erhaltenen stationären Punkte der Dimere, Trimere, Tetramere und Pentamere (Absch. 3.1) als Startgeometrien gewählt. Zusätzlich wurden im Fall der Trimere, Tetramere und Pentamere Strukturen gewählt, die sich durch Verknüpfung der Dimerstrukturen ergeben und mit diesen jeweils eine Energieminimierung durchgeführt. Alle Simulationen wurden jeweils bei 10 K, 30 K und 50 K durchgeführt.

4.1.1. Dimere

Als Startgeometrien wurden im Fall der Dimere die in Abschnitt 3.1.1 durch Energieminimierung erhaltenen Strukturen der stationären Punkte 1 ($E_{\text{pot}} = -6,371$ kJ/mol, Abstand: 4,35 Å) und 2 ($E_{\text{pot}} = -6,113$ kJ/mol, Abstand: 4,29 Å) gewählt. Die zweite T-förmige Struktur (3) ist im Rahmen der Rechengenauigkeit identisch mit der ersten. Beide Strukturen wurden mit Hilfe der Energieminimierung als stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche identifiziert. Die Unterscheidung zwischen Minimum und Sattelpunkt war an dieser Stelle nicht möglich.

Sowohl bei der Wahl des T-förmigen Dimers [221] als auch der parallelen Struktur [129] als Startgeometrie ist bei 10 K und bei 30 K nach einer kurzen Äquilibrierungsphase ein Schwingen um die T-förmige Struktur zu beobachten (Abb. 4.1, links). Es erfolgt also eine Umlagerung der energetisch ungünstigeren Struktur in die energetisch günstigere Struktur.

Wird dagegen die Simulationstemperatur auf 50 K erhöht, ist nicht nur ein Schwingen um die Minimumsgeometrie zu beobachten, sondern in gewissen zeitlichen Abständen eine vollständige Rotation eines Acetylen-Moleküls (Abb. 4.1, rechts). Diese Umlagerung entspricht der gegenseitigen Umwandlung verschiedener T-förmiger Strukturen ineinan-

4. Simulation kleiner Cluster

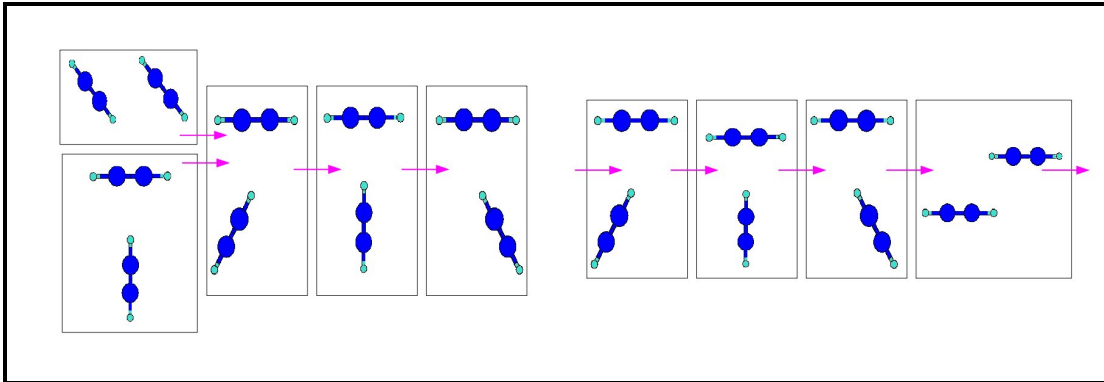


Abb. 4.1.: Umlagerungen der Acetylen-Dimerstartstrukturen bei 10 K und 30 K (links) Umlagerung der Acetylen-Dimerstartstrukturen bei 50 K

der. Das Vorliegen einer Umlagerung dieser Art wurde sowohl experimentell [256] als auch durch theoretische Berechnungen [218], [219] bestätigt. Dabei stellt die C_{2h} -Struktur als Sattelpunkt das energetische Maximum auf dem Umlagerungspfad dar. Auch bei dieser Umlagerung macht es keinen Unterschied, ob als Startgeometrie die T-förmige oder die parallele Geometrie gewählt wird.

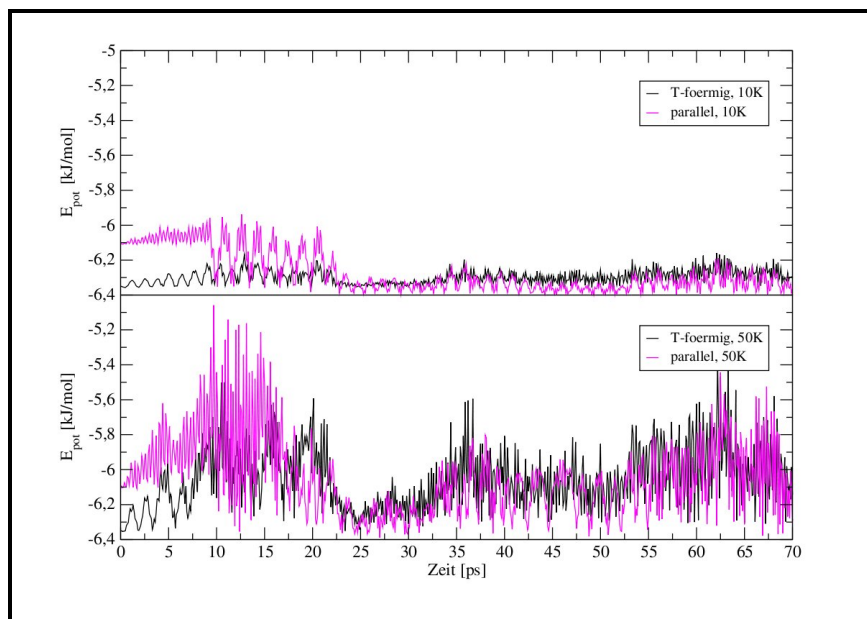


Abb. 4.2.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die T-förmige und die parallele Startstruktur der Acetylen-Dimere bei 10 K (oben) und 50 K (unten)

Die Beobachtung, dass die Simulationen der beiden unterschiedlichen Dimere sich nach einem kurzen Zeitraum nicht voneinander unterscheiden, kann sowohl durch die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der potentiellen Energie (Abb. 4.2) als auch des Abstands der Molekülschwerpunkte voneinander (Abb. 4.3) bestätigt werden.

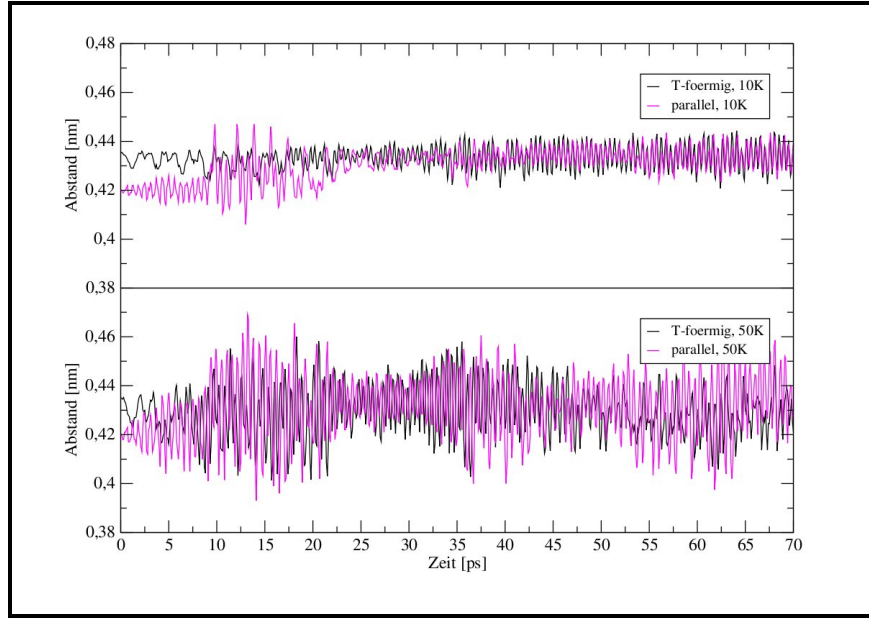


Abb. 4.3.: Ausschnitt aus d_{MS} vs t für die T-förmige und die parallele Startstruktur der Acetylen-Dimere bei 10 K (oben) und 50 K (unten)

In beiden Fällen ist als Startpunkt die Minimumsenergie bzw. der Minimumsabstand der jeweiligen Startgeometrie zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Simulation sind für die parallele Startgeometrie kurzzeitig starke Schwankungen und dann eine Annäherung an die Werte des T-förmigen Dimers zu erkennen. Die Simulationen bei tiefen Temperaturen lassen erkennen, dass die T-förmige [214] Struktur ein Minimum darstellt. Sowohl bei 10 K als auch bei 30 K (hier nicht im Diagramm gezeigt) lagert sich die parallele Struktur ohne Energiezufuhr in die T-förmige Struktur um. Bei 50 K (Abb. 4.1, rechts) ist bei zufälliger ausreichender Energiezufuhr eine vorübergehende Umlagerung zurück in die parallele Struktur möglich. Die Energiebarriere, die die beiden Strukturen voneinander trennt [220], kann also bei dieser Temperatur nicht nur überwunden werden, die Energiefläche ist an dieser Stelle so beschaffen, dass das energetisch tiefer liegende Dimer nicht eindeutig begünstigt ist. Weiterhin ist diese Beobachtung im Einklang mit Berechnungen, die die parallele Geometrie als Übergangszustand zwischen 2 T-förmigen Dimeren sehen [215], [256], [257], [219], [218].

4. Simulation kleiner Cluster

4.1.2. Trimere

Zur Simulation der Trimere wurden zusätzlich zu den in Abschnitt 3.1.2 erhaltenen, stationären Punkten (C, H) auf der Energiehyperfläche entsprechenden Strukturen, drei weitere Geometrien als Startgeometrien gewählt (Abb. 4.4 und Tab. 4.1), die sich aus der Kombination der Dimerstrukturen mit einem zusätzlichen Acetylen-Molekül und nachfolgender Energieminimierung ergeben.

Tab. 4.1.: E_{pot} der Trimerstrukturen nach der Energieminimierung

	C	H	PP	TT	PT
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-18.900	-12.630	-12.305	-12.139	-11.842

Der Vergleich der potentiellen Energien der verschiedenen Strukturen (Tab. 4.7) zeigt deutlich die energetische Begünstigung der cyclischen Struktur [215], in der drei verzerrte T-förmige CH(Acetylen)- π (Acetylen)-Wechselwirkungen [214], [215], [218], [220] vorliegen. Als am wenigsten begünstigt erweist sich die PT-Struktur, in der zwei verzerrt parallele Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen vorliegen.

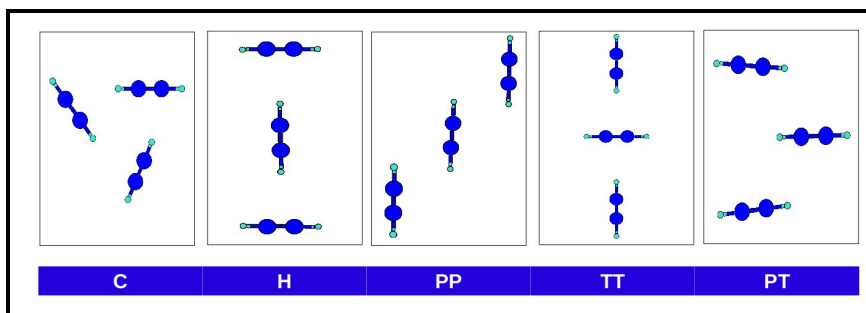


Abb. 4.4.: Startstrukturen der Acetylen-Trimere: C, H, PP, TT, PT

In der Abbildung 4.5 sind im oberen Teil die potentiellen Energien der fünf Cluster in Abhängigkeit von der Zeit für die ersten 1000 ps bei einer Simulationstemperatur von 10 K wiedergegeben. Im unteren Teil sind die entsprechenden Änderungen eines (im Fall von H, PP, TT und PT des jeweils größten) Schwerpunktsabstands dargestellt.

Beide Darstellungen lassen deutlich erkennen, dass sich bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K die Strukturen H, PP [223], TT und PT in die energetisch günstigste, cyclische Struktur umlagern. Am schnellsten erfolgt dieser Vorgang im Fall der energetisch ungünstigsten PT-Struktur. Diese Struktur weist keine CH(Acetylen)- π (Acetylen)-Wechselwirkungen auf; außerdem sind die im Dimer ebenfalls begünstigten parallelen Wechselwirkungen hier leicht verzerrt. Als am längsten stabil erweist sich die PP-Struktur.

Während der Umlagerung der H- und der TT-Struktur erfolgt ein Austausch von zwei T-förmigen CH(Acetylen)- π (Acetylen)- gegen drei verzerrte CH(Acetylen)- π (Acetylen)- Wechselwirkungen. Im Fall der Umlagerung der PP-Struktur werden die vorliegenden Wechselwirkungen nicht nur verzerrt, sondern aufgebrochen.

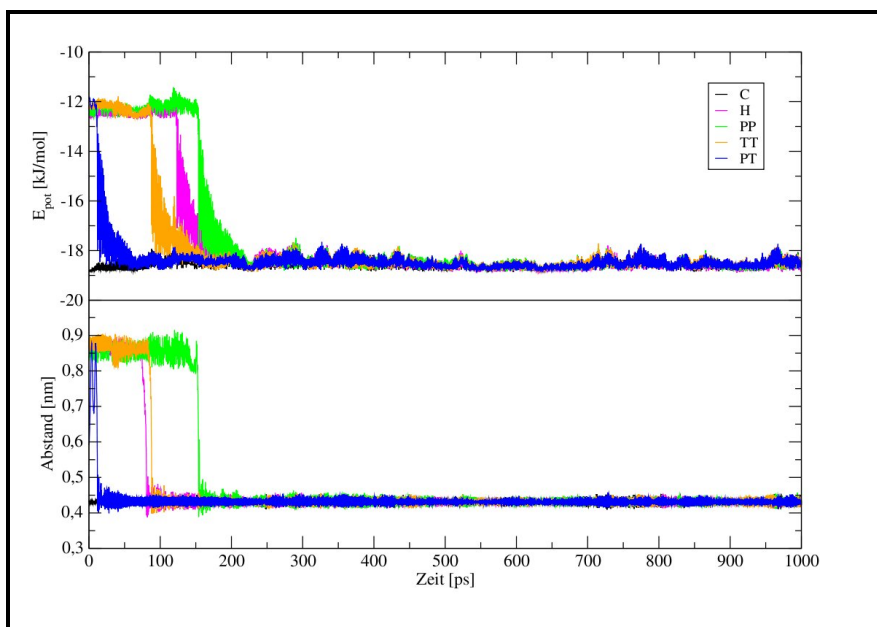


Abb. 4.5.: Ausschnitt aus E_{pot} (oben) und eines d_{SP} (unten) für die verschiedenen Startstrukturen der Acetylen-Trimere bei 10 K

Da bereits bei 10 K alle energetisch weniger günstigen Strukturen im Verlauf der Simulation in die cyclische Struktur umlagern, wird an dieser Stelle auf die entsprechenden Darstellungen für 30 K und 50 K verzichtet.

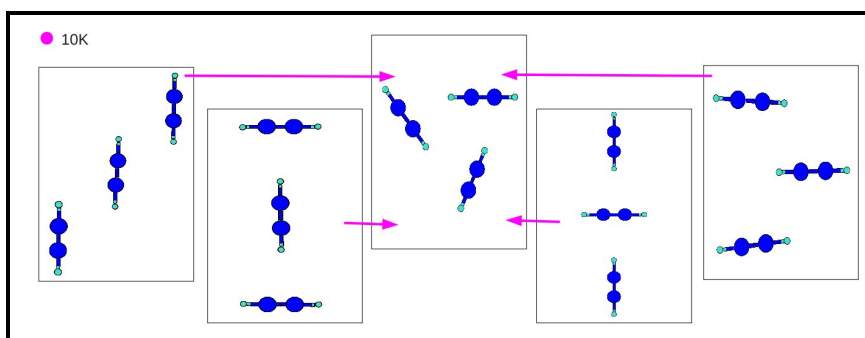


Abb. 4.6.: Umlagerungen der Acetylen-Trimerstartstrukturen

4. Simulation kleiner Cluster

In der Abbildung 4.6 sind die für die verschiedenen Trimere erfolgenden Umlagerungen nochmals graphisch zusammengefasst. Bereits bei 10 K können die Energiebarrieren zwischen den Strukturen H, PP, TT, PT und der energetisch günstigsten cyclischen Struktur überwunden werden. Diese Beobachtung lässt hinsichtlich der Energiehyperfläche die Schlussfolgerung zu, dass diese im Fall der Trimere einen insgesamt eher glatten Verlauf ohne größere Barrieren aufweist.

4.1.3. Tetramere

Zur Simulation der Tetramere wurden ebenfalls zusätzlich zu den in Abschnitt 3.1.3 erhaltenen, stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche darstellenden, Geometrien noch drei weitere Strukturen als Startgeometrien gewählt (Abb. 4.7 und Tab. 4.2). Ebenso wie im Fall der Trimere erfolgte die Auswahl der zusätzlichen Startstrukturen durch verschiedene Kombinationen der Dimerstrukturen und nachfolgende Energieminimierung.

Tab. 4.2.: E_{pot} der Tetramerstrukturen nach der Energieminimierung

	tC	planar	tPT1	tTT	tPT2	tDT
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-28.880	-28.350	-18.994	-18.644	-18.571	-13.200

Energetisch stark begünstigt sind hier wieder die Strukturen, die die größte Anzahl (verzerrter) T-förmiger CH(Acetylen)- π (Acetylen)-Kontakte [214], [215], [218], [220] aufweisen (tC, planar). Am wenigsten begünstigt ist die Struktur, die nur zwei dieser Wechselwirkungen aufweist (tDT). Die drei verbleibenden Strukturen, die jeweils insgesamt nur drei Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen aufweisen (tPT1, tTT, tPT2) sind sich energetisch sehr ähnlich.

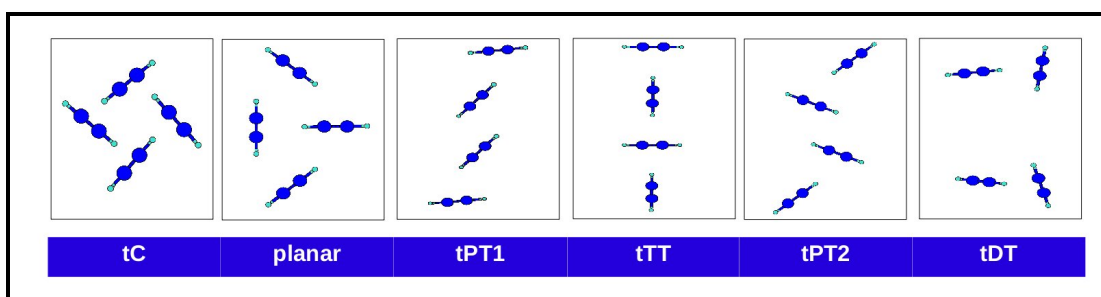


Abb. 4.7.: Startstrukturen der Acetylen-Tetramere: tC, planar, tPT1, tTT, tPT2 und tDT

In der Abbildung 4.8 sind die potentiellen Energien der verschiedenen Cluster in Abhängigkeit von der Zeit für die ersten 2000 ps der Simulation bei 10 K (oberer Teil) und

bei 30 K (unterer Teil) dargestellt. Bei einer Simulationstemperatur von 10 K lagern sich die energetisch weniger günstigen Startstrukturen tPT1, tTT1, tPT2 und tDT im Verlauf der Simulation in jeweils eine der begünstigten Strukturen tC [132], [137], [225], [220] oder planar um. In welche dieser beiden Strukturen die Umlagerung erfolgt ist anhand dieser Darstellung nicht zu unterscheiden. Bei Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K erfolgt eine Umlagerung aller Startstrukturen in die cyclische Struktur. Da bei einer Erhöhung der Temperatur auf 50 K keine weiteren Veränderungen erfolgen, wurde an dieser Stelle auf eine Darstellung der Vorgänge bei 50 K verzichtet.

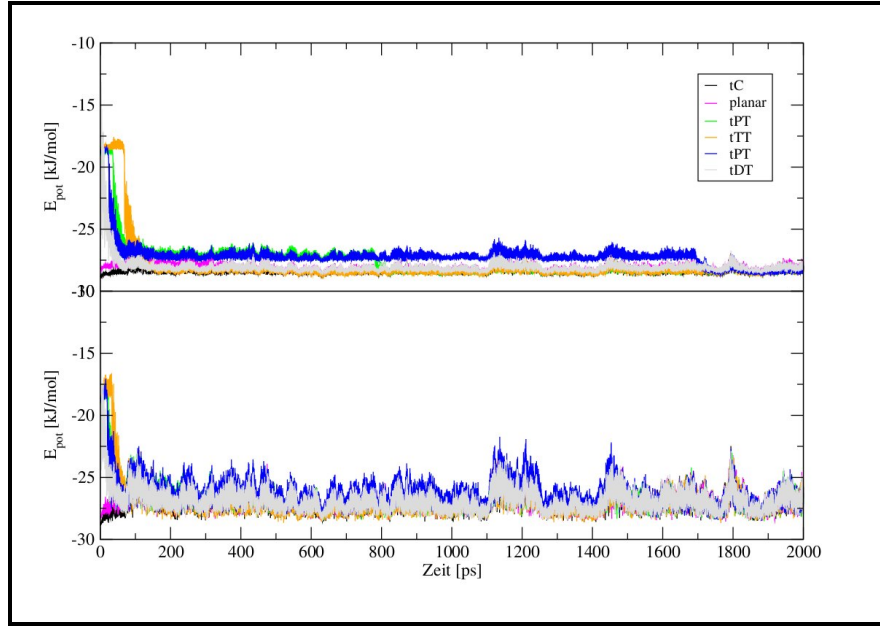


Abb. 4.8.: Ausschnitt aus E_{pot} für die Acetylen-Tetramerstartstrukturen bei 10 K (oben) und bei 30 K (unten)

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung der energetisch ähnlichen, cyclischen bzw. planaren Strukturen besteht in der Betrachtung der Schwerpunktsabstände der Moleküle. Innerhalb der cyclischen Struktur sind die Schwerpunktsabstände nahezu identisch. Die planare Struktur weist einen erheblich größeren Schwerpunktsabstand auf. In den folgenden beiden Abbildung (4.9 und 4.10) erfolgt ein Vergleich der Schwerpunktsabstände der aus den Strukturen tPT1, tTT und tPT2 resultierenden Zielstrukturen mit den Schwerpunktsabständen der cyclischen und der planaren Strukturen.

In Abbildung 4.9 sind auf der linken Seite die zeitabhängigen Schwerpunktsabstände von tPT1 (oben) und tTT1 (unten) und auf der rechten Seite jeweils die Schwerpunktsabstände der cyclischen Struktur dargestellt. (Hier, wie auch in allen folgenden Diagrammen, in denen eine Darstellung der Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände der Moleküle erfolgt, wird auf eine genaue Zuordnung dieser Abstände verzichtet, da es hier und auch

4. Simulation kleiner Cluster

im Folgenden nur auf die Veränderungen der Abstände als Kriterium für das Erfolgen einer Umlagerung ankommt.) In beiden Fällen ist zu erkennen, dass die Schwerpunktsabstände schon deutlich vor dem Abbruch der Simulation den Schwerpunktsabständen der cyclischen Struktur entsprechen.

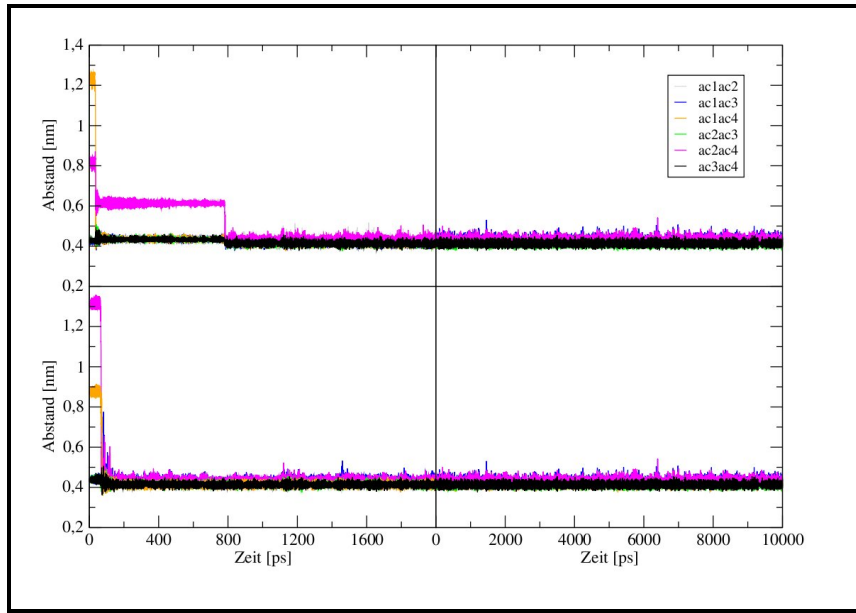


Abb. 4.9.: Ausschnitt aus d_{SP} für $tPT1$ (oben, links), tTT (unten, links) und tC (rechts) bei 10 K

Abbildung 4.10 gibt einen entsprechenden Vergleich der $tPT2$ -Struktur mit der cyclischen und der tDT -Struktur mit der planaren Struktur wieder. Der obere Teil der Darstellung lässt erkennen, dass ausgehend von der $tPT2$ -Struktur wieder die cyclische Struktur erreicht wird. Im unteren Teil der Darstellung erfolgt der Vergleich zwischen den zeitabhängigen Schwerpunktsabständen der tDT -Struktur und der planaren Struktur. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass nur die tDT -Struktur sich bei 10 K in die planare Struktur umlagert und diese noch stabil bleibt; die anderen erreichen bereits bei 10 K die energetisch günstigste cyclische Struktur. In diesem Fall ist also die Energiebarriere, die bei der Umlagerung $tDT \rightarrow C$ überwunden werden muss zu groß, als dass die Umlagerung bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K erfolgen könnte. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K wird diese Energiebarriere aber dann überwunden.

In der folgenden Abbildung (4.11) sind die Umlagerungen der Acetylen-Tetramere und ihre Temperaturabhängigkeit nochmals zusammengefasst.

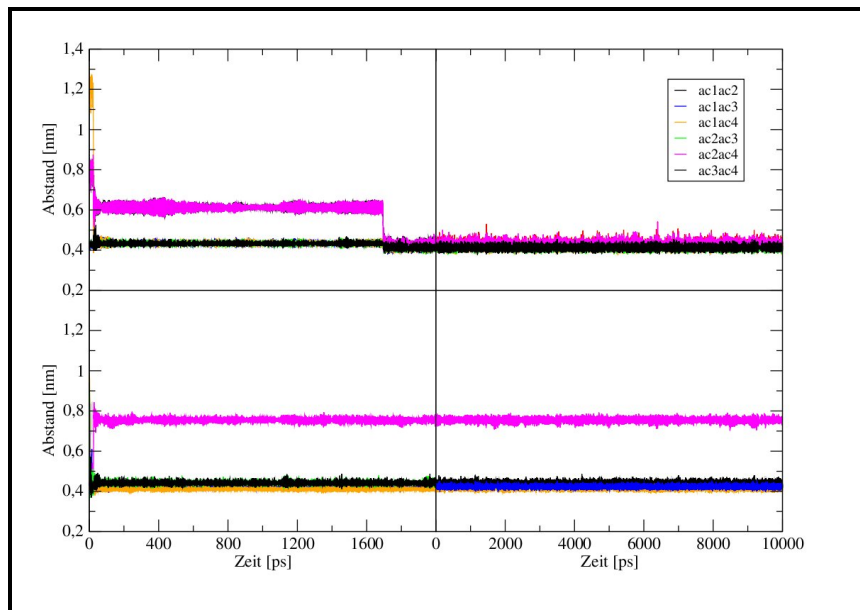


Abb. 4.10.: Ausschnitt aus d_{SP} für $tPT2$ (oben, links), tDT (unten, links), cyclisch (oben, rechts) und planar (unten, rechts) bei 10 K

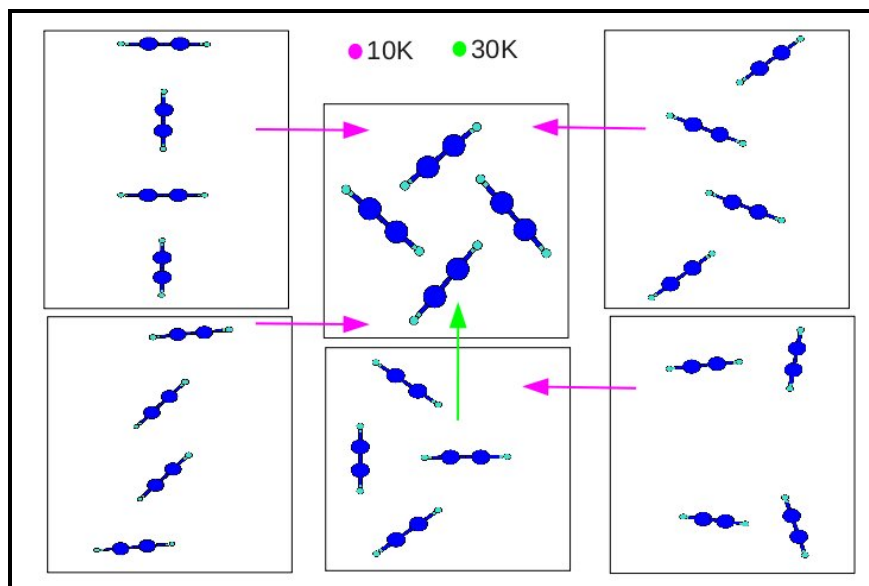


Abb. 4.11.: Umlagerungen der Acetylen-Tetramere

4. Simulation kleiner Cluster

4.1.4. Pentamere

Auch im Fall der Pentamere wurden zusätzlich zu den Clustergeometrien, die stationären Punkten auf der Energiehyperfläche entsprechen (Absch. 3.1.4), noch drei weitere als Startstrukturen für die Simulationen verwendet (Abb. 4.12 und Tab. 4.3). Diese resultieren ebenfalls aus einer Verknüpfung der Dimerstrukturen und einer darauf folgenden Energieminimierung.

Tab. 4.3.: E_{pot} der Pentamerstrukturen nach der Energieminimierung

	p(4+1)	p-planar	pv(4+1)	pPT	pPP	pTT
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-41.895	-39.294	-38.450	-25.682	-24.993	-24.672

Bei einer Betrachtung der potentiellen Energien der verschiedenen Strukturen (Tab. 4.6) ist auffällig, dass die sechs ausgewählten Strukturen anhand der potentiellen Energien in zwei Gruppen aufgeteilt werden können. Die drei energetisch günstigeren Strukturen (p(4+1), planar, pv(4+1)) können durch weitergehende Verknüpfung aus den Trimer- oder Tetramer-Strukturen abgeleitet werden. Aufgrund dieser Verknüpfung weisen sie insgesamt eine höhere Anzahl von Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen auf, die jeweils in leicht verzerrter Form den begünstigten Dimer-Wechselwirkungen entsprechen [214], [215], [218], [220]. Die drei anderen Strukturen weisen pro Acetylen-Molekül maximal zwei begünstigte Acetylen-Acetylen-Wechselwirkungen auf.

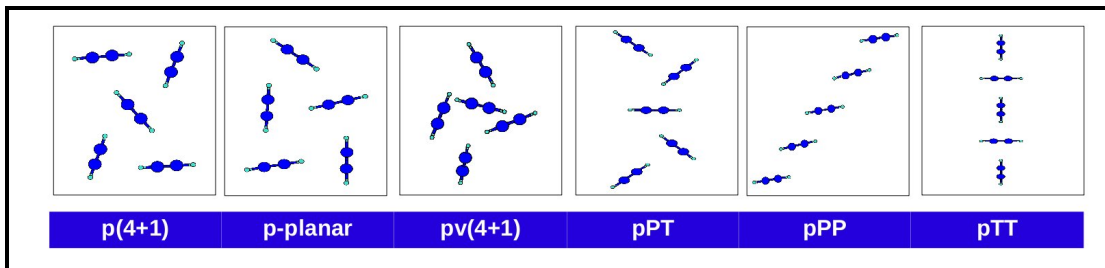


Abb. 4.12.: Startstrukturen der Acetylen-Pentamere: p(4+1), p-planar, pv(4+1), pPT, pPP, pTT

In der Abbildung 4.13 ist die Zeitabhängigkeit der potentiellen Energie der sechs Startstrukturen für die ersten 1000ps der Simulation bei einer Temperatur von 10 K dargestellt. Da die energetischen Unterschiede der verschiedenen Cluster ausreichend groß sind, um die verschiedenen Geometrien voneinander unterscheiden zu können, ist bereits anhand dieser Darstellung deutlich zu erkennen, dass sich alle fünf energetisch weniger günstigen Start-

strukturen in die cyclische $p(4+1)$ -Struktur [220] umlagern. Die Umlagerung $pv(4+1) \rightarrow p(4+1)$ erfolgt hier am schnellsten. Diese beiden Strukturen weisen die größte Ähnlichkeit untereinander auf, und im Zuge der Umlagerung muss nur eine geringe Verschiebung der Moleküle gegeneinander erfolgen. Im Verlauf der anderen Umlagerungen müssen dagegen zunächst einige der begünstigten Wechselwirkungen [214], [215], [218], [220] aufgebrochen werden, bevor in die endgültige Struktur mit insgesamt sechs begünstigten $CH-\pi$ -Kontakten umgelagert werden kann.

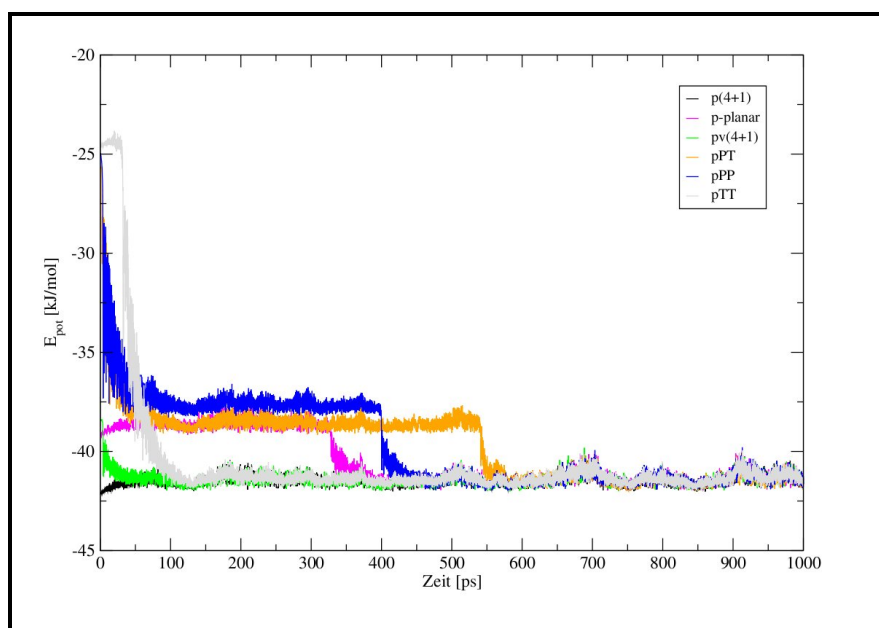


Abb. 4.13.: Ausschnitt aus E_{pot} für die verschiedenen Acetylen-Pentamerstartstrukturen bei 10 K

Da bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K alle Startstrukturen in die cyclische Geometrie umlagern, wurde auf eine Darstellung der Vorgänge bei 30 K und bei 50 K hier verzichtet. Die Energiebarrieren, die die vier anderen Strukturen von der $p(4+1)$ -Struktur trennen, können bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K überwunden werden. Insgesamt lässt diese Beobachtung auf einen glatten Verlauf der entsprechenden Energiehyperfläche schließen.

In der Abbildung (4.14) sind die Umlagerungen der Acetylen-Pentamere nochmals zusammengefasst.

4. Simulation kleiner Cluster

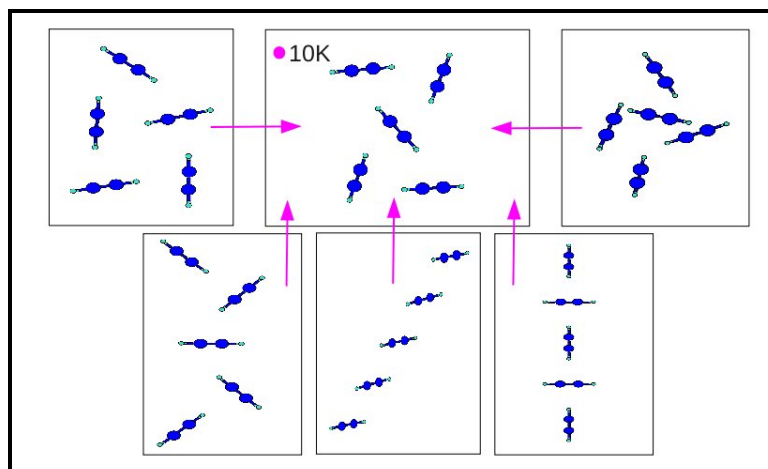


Abb. 4.14.: Umlagerungen der Acetylen-Pentamere

4.1.5. Zusammenfassung

Unabhängig von der Clustergröße erweisen sich hier die Strukturen als die stabilsten, die die maximal mögliche Anzahl (verzerrter) T-förmiger Kontakte aufweisen. Weiterhin ist zu beobachten, dass fast alle Umlagerungen in die energetisch am meisten begünstigte Struktur bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K erfolgen. Dies lässt auf geringe Energiebarrieren zwischen den einzelnen Strukturen und einen insgesamt glatten Verlauf der Energiehyperfläche schließen. Einzige Ausnahme bildet das planare Tetramer. Diese Struktur erweist sich bei 10 K als stabil und die Umlagerung in die cyclische Minimumstruktur erfolgt erst bei 30 K. Diese beiden Strukturen sind sich also nicht nur energetisch sehr ähnlich, die Energiehyperfläche weist zwischen den, diese beiden Strukturen repräsentierenden stationären Punkten, auch eine höhere Energiebarriere als in den anderen Fällen auf.

4.2. Benzol

4.2.1. Dimere

Unter Verwendung des vorliegenden Potentials wurden die in Abbildung 4.15 dargestellten Dimerstrukturen [258], [259] als stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche identifiziert und als Startgeometrien für die Simulationen verwendet. Die mit Hilfe einer Energieminimierung gefundenen potentiellen Energien betragen: $E_{\text{pot}} = -10,830, -10,812, -10,470$ und $-10,206 \text{ kJ/mol}$.

Die Betrachtung der potentiellen Energien kennzeichnet die beiden *sandwich*-artigen [260], [261], [262] Strukturen bei Verwendung des vorliegenden Potentials als die energetisch am stärksten begünstigten. Diese beiden Strukturen sind nicht identisch. Bei der geringfügig tiefer liegenden Struktur erfolgte die Parallelverschiebung senkrecht zu einer C-C-Bindung, bei der anderen parallel zu einer C-H-Bindung. Die Struktur T2 ist im Gegensatz zu T1 kein lokales Minimum, sondern ein Sattelpunkt.

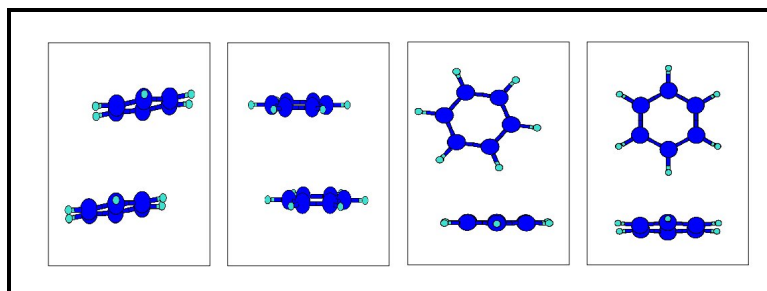


Abb. 4.15.: Dimerstartstrukturen: S1, S2, T1 und T2

In der Abbildung 4.16 sind die potentiellen Energien (links oben) und die Schwerpunktsabstände (rechts oben) für die vier verschiedenen Benzol-Dimere in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Aus beiden Darstellungen ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl T1 als auch T2 bei einer Simulationstemperatur von 10 K in eine *sandwich*-artige Struktur umlagern. In beiden Fällen können die jeweiligen Energiebarrieren also bereits bei dieser Temperatur überwunden werden.

Eine Unterscheidung der beiden *sandwich*-artigen Strukturen ist jedoch weder an Hand der Schwerpunktsabstände noch anhand der potentiellen Energien möglich. Weiterhin ist in der Abbildung 4.16 die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände der verschiedenen Dimere bei 30 K (unten links) und 50 K (unten rechts) wiedergegeben. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass keine der Strukturen bei diesen Temperaturen stabil ist. Sowohl bei 30 K als auch bei 50 K erfolgt ein ständiges Hin- und Herschwingen zwischen den parallel-verschobenen und den T-förmigen Strukturen; dabei ist die Häufigkeit der gegen-

4. Simulation kleiner Cluster

seitigen Umlagerung bei 50 K größer. Trotz der energetischen Begünstigung der parallelverschobenen Strukturen ist hier eine Umlagerung in die T-förmigen Strukturen möglich. Dies lässt auf einen sehr flachen Verlauf der Energiefläche in diesem Bereich schließen [263], [264], [265].

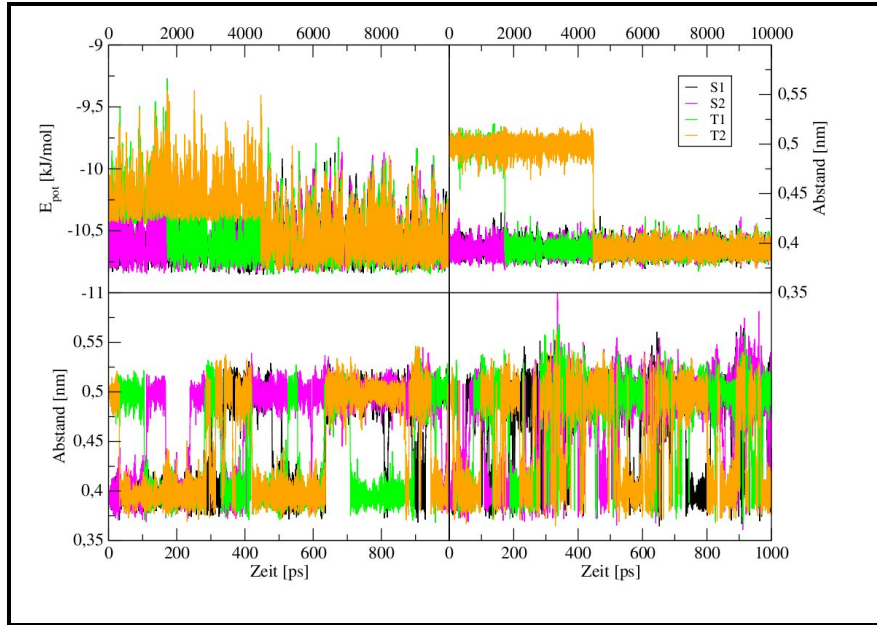


Abb. 4.16.: E_{pot} vs t (links, oben), d_{MS} vs t (rechts, oben) bei 10 K, bei 30 K (links, unten) bei 50 K (rechts, unten) für die Benzol-Dimerstartstrukturen

4.2.2. Trimere

Mit Hilfe des vorliegenden Potential und durch Kombination der verschiedenen Dimerstrukturen [244] und nachfolgender Energieminimierung wurden die in Abbildung 4.17 dargestellten Trimerstartstrukturen gefunden.

Tab. 4.4.: E_{pot} der Trimerstrukturen nach der Energieminimierung

	C1	C2	ST1	ST2	SS1
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-30.578	-26.300	-25.086	-21.831	-21.398
	SS2	TT1	TT2	TT3	TT4
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-21.351	-20.540	-20.292	-20.224	-20.056

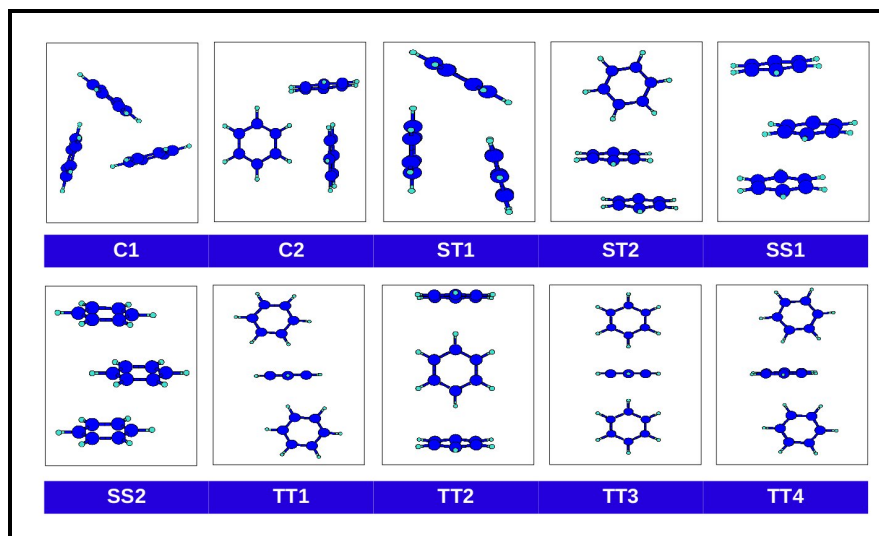


Abb. 4.17.: Trimerstartstrukturen: C1, C2, ST1, ST2, SS1, SS2, TT1, TT2, TT3 und TT4

Die potentiellen Energien (Tab. 4.4) zeigen eine deutliche energetische Begünstigung der C1-Struktur [266], [267], [268], [269], [3], [270], [271], [272]. Hier weist jedes Molekül zwei $CH(\text{Benzol})-\pi(\text{Benzol})$ -Kontakte auf [272], [273], [274], [275]. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich jeweils die Strukturen ST2, SS1 und SS2 und außerdem die Strukturen TT1, TT2, TT3 und TT4 energetisch sehr ähnlich sind. Dabei weisen die drei energetisch günstigeren (ST2, SS1 und SS2) jeweils mindestens eine (verzernte) den *sandwich*-artigen Strukturen entsprechende Wechselwirkung auf.

Auffällig ist jedoch, dass die Kombination einer (verzernten) T-förmigen mit einer *sandwich*-artigen Orientierung energetisch etwas günstiger ist als die Kombination zweier *sandwich*-artiger Orientierungen, was auf die wegen der in diesen vergleichsweise "kompakten" Strukturen stärker anziehenden Wechselwirkungen zwischen den "entfernten" Benzolmolekülen zurückzuführen ist. In den energetisch am wenigsten begünstigten Strukturen (TT1, TT2, TT3, TT4) weisen alle Moleküle maximal zwei Wechselwirkungen auf, die einer (verzernt) T-förmigen Geometrie entsprechen.

Aus der Darstellung des zeitlichen Verlaufs der potentiellen Energie der verschiedenen Clusterstrukturen in einer Simulation bei 10 K (Abb. 4.18, oberer Teil) ist zu erkennen, dass sich die Strukturen C2, ST1, SS2, TT1, TT2 und TT3 in die cyclische Struktur C1 umlagern. Im Fall der Strukturen ST2, SS1 und TT4 erfolgt diese Umlagerung nicht. Die Darstellung wurde zu einem Zeitpunkt von 5000ps abgeschnitten, da in den durchgeführten Simulationen ab diesem Zeitpunkt keine weiteren Veränderungen mehr erfolgten.

4. Simulation kleiner Cluster

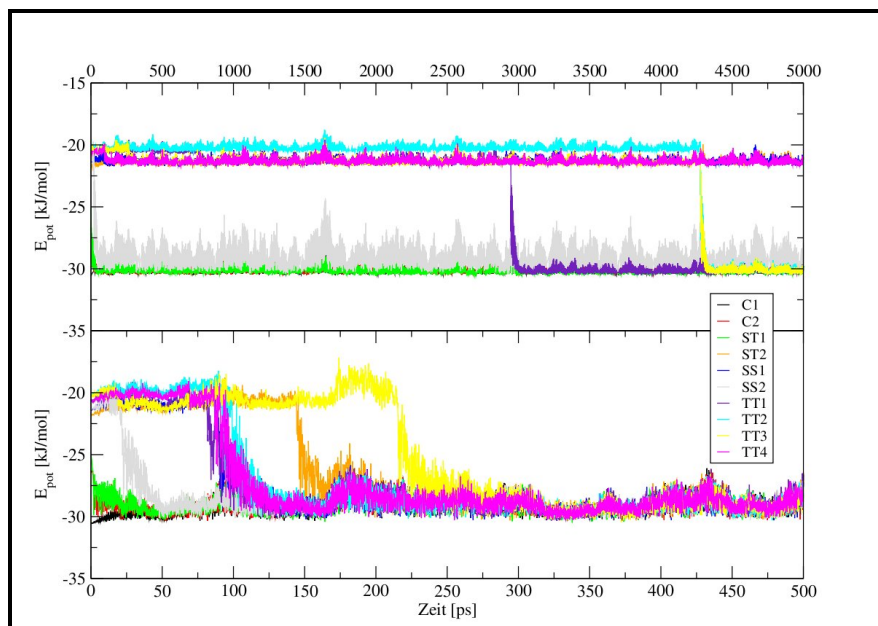


Abb. 4.18.: Ausschnitt aus E_{pot} bei 10 K (oben) und 30 K (unten) für die Trimerstartstrukturen C1, C2, ST1, ST2, SS1, SS2, TT1, TT2, TT3 und TT4

Da eine Unterscheidung der Strukturen ST2 und SS1 anhand der potentiellen Energien hier nicht möglich ist, werden die entsprechenden Umlagerungen anhand der Schwerpunktsabstände (Abb. 4.19) charakterisiert. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K (Abb. 4.18, unterer Teil) lagern sich alle Startstrukturen in die energetisch am meisten begünstigte C1-Struktur um. Da bei einer weiteren Erhöhung der Simulationstemperatur keine Veränderungen im Verhalten vorliegen, wird an dieser Stelle auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse bei einer Temperatur von 50 K verzichtet.

Eine Zuordnung der verbleibenden Umlagerungen bei 10 K ist hier wieder eindeutig anhand der Schwerpunktsabstände möglich (Abb. 4.19). In der Abbildung ist die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände der Strukturen SS1 (oben, links) und TT4 (unten, links) im Vergleich zu den Schwerpunktsabständen von ST2 (rechts) dargestellt. In den beiden Strukturen SS1 und TT4 ist innerhalb von 100 - 200 ps eine Veränderung der Werte der Schwerpunktsabstände in Richtung auf die in ST2 vorliegenden Werte zu erkennen. In beiden Fällen bleibt, wie auch an den Schwerpunktsabständen zu erkennen, eine Dimerteilstruktur und damit ein begünstigter Benzol-Benzol-Kontakt erhalten und es erfolgt nur eine Umlagerung des dritten Moleküls. Die Vertauschung der Werte der Schwerpunktsabstände ben1ben2 und ben1ben3 während der Simulation weist auf einen internen Austausch der Moleküle innerhalb des ST1-Clusters hin. Dabei geschieht dieser

Austausch ohne erkennbaren “Umweg” über SS1 oder TT4. Dieses doppelte “Umklappen” geschieht offenbar synchron.

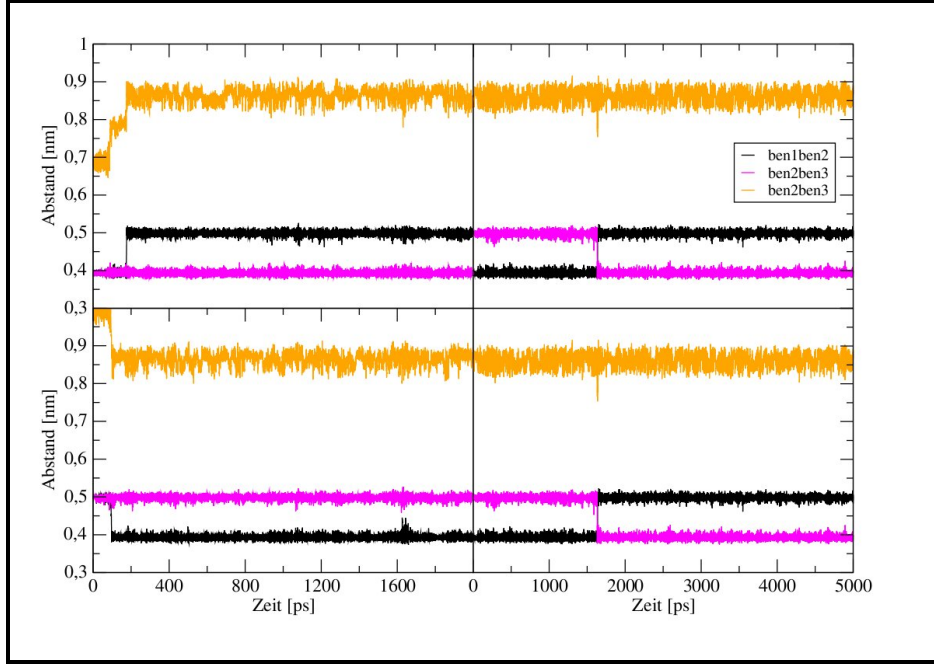


Abb. 4.19.: Ausschnitt aus d_{SP} für SS1 (links, oben) TT4 (links, unten) und ST2 (rechts) bei 10 K

Ausschließlich innerhalb der Struktur C1 weisen alle drei Moleküle zwei T-förmige (entsprechend verzerrter T1-Geometrien) $CH(\text{Benzol})-\pi(\text{Benzol})$ -Kontakte auf [272], [273], [274], [275]. Im Verlauf der Umlagerung $C2 \rightarrow C1$ entsteht eine zusätzliche T-förmige Geometrie, wobei jeweils zwei T1-artige Orientierungen (Absch. 4.2.1) aufgegeben werden. Im Verlauf der Umlagerung $ST1 \rightarrow C1$ entsteht ein zusätzlicher T-förmiger Kontakt, wobei ein *sandwich*-artiger Kontakt aufgegeben wird. In beiden Fällen erfolgt nur eine relativ geringfügige Veränderung der Gesamtstruktur. Im Verlauf der Umlagerungen $SS2 \rightarrow C1$, $TT1 \rightarrow C1$, $TT2 \rightarrow C1$ und $TT3 \rightarrow C1$ wird jeweils eine begünstigte Orientierung vollständig aufgebrochen und durch eine andere ersetzt. Trotzdem ist die Energiebarriere dieser Umlagerungen gering genug, um die jeweilige Umlagerung bereits bei einer Simulationstemperatur von 10 K zu ermöglichen.

In Abbildung 4.20 sind die Umlagerungen der einzelnen Benzol-Trimere bei den verschiedenen Temperaturen zusammengefasst.

4. Simulation kleiner Cluster

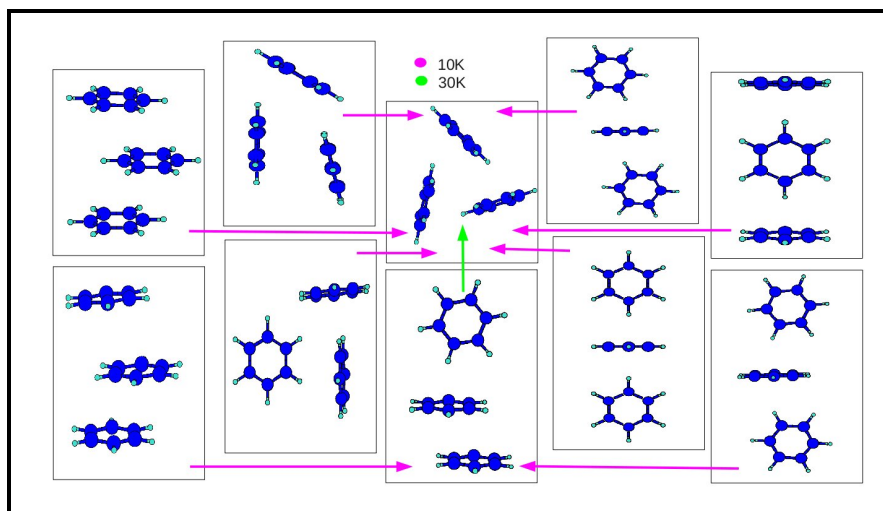


Abb. 4.20.: Umlagerungen der Benzol-Trimere

4.2.3. Tetramere

Auch die jeweiligen Tetramer-Startstrukturen (Abb. 4.21 und Tab.4.5) wurden entweder direkt mit Hilfe des vorliegenden Potentials berechnet oder durch Kombination der verschiedenen Dimerstrukturen [243] und nachfolgender Energieminimierung erhalten.

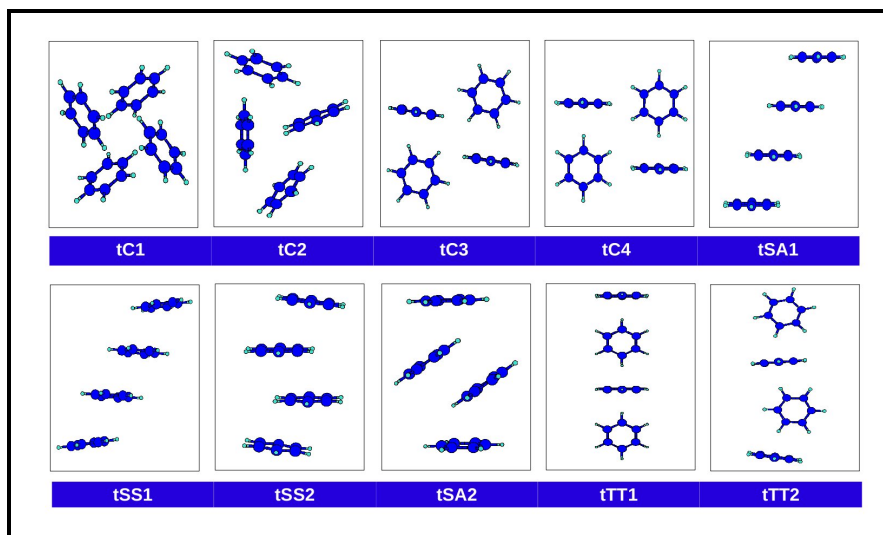


Abb. 4.21.: Tetramerstartstrukturen: *tC1*, *tC2*, *tC3*, *tC4*, *tSA1*, *tSS1*, *tSS2*, *tSA2*, *tTT1* und *tTT2*

Auch hier können die verschiedenen Strukturen wieder anhand ihrer potentiellen Energien (Tab. 4.12) in verschiedene Gruppen unterteilt werden. In den beiden energetisch günstigsten Strukturen (tC1 und tC2) bilden alle Moleküle jeweils zwei (verzernte) T-förmige $CH(\text{Benzol})-\pi(\text{Benzol})$ -Kontakte aus [272], [273], [274], [275]. Die (nach abnehmendem Betrag der potentiellen Energie) nächsten Strukturen (tC2 ([3], [271]) und tC3) bestehen jeweils aus zwei verknüpften T-förmigen Dimeren. Die vier nächsten Strukturen (tSA1, tSS1, tSS2 und tSA2) entstehen durch verschiedenartige Stapelung der Moleküle [276], wodurch jedes Molekül ein oder zwei (verzernte) *sandwich*-artige Wechselwirkungen aufweist. Die letzten beiden (tTT1 und tTT2) entstehen durch kettenartige Aneinanderreihung (verzernter) T-förmiger Dimere.

Tab. 4.5.: E_{pot} der Tetramerstrukturen nach der Energieminimierung

	tC1	tC2	C3	C4	tSA1
$E_{\text{pot}}[kJ/mol]$	-53.570	-47.858	-36.260	-34.833	-32.391
	tSS1	tSS2	tSA2	tTT1	tTT2
$E_{\text{pot}}[kJ/mol]$	-31.957	-30.757	-30.684	-30.383	-29.900

In der Abbildung 4.22 sind im oberen Teil die potentiellen Energien der Tetramere tC1, tC4, tSS1, tSS2 und tSA2 und im unteren Teil diejenigen der Tetramere tC2, tC3, tSA1, tTT1 und tTT2 in Abhängigkeit von der Zeit für eine Simulationstemperatur von 10 K dargestellt. Da keine weiteren Veränderungen mehr auftreten, wurde die Darstellung bei einer Simulationsdauer von 3000ps abgeschnitten. Aufgrund der Tatsache, dass die Werte der potentiellen Energie sich für die beiden energetisch am meisten begünstigten Cluster ausreichend unterscheiden, genügt in diesem Fall der Vergleich der potentiellen Energien zur Analyse der jeweiligen Umlagerungen. Bei einer Temperatur von 10 K sind folgende Umlagerungen zu beobachten: $tC4 \rightarrow tC1$, $tSS1 \rightarrow tC1$, $tSS2 \rightarrow tC1$ und $tSA2 \rightarrow tC1$; weiterhin lagern sich die Tetramere tC3, tTT1 und tTT2 in tC2 um; tSA1 ist während der gesamten Simulationsdauer von 10000 ps stabil (die graphische Darstellung wurde hier bei 3000 ps abgeschnitten).

Im Fall der Tetramere sind also bereits bei 10 K - mit Ausnahme von tSA1 - nur Strukturen begünstigt, in denen alle Moleküle mindestens zwei Benzol-Benzol-Wechselwirkungen aufweisen. Zum Erreichen dieser Geometrien müssen in allen nicht cyclischen Strukturen Wechselwirkungen aufgebrochen werden, wozu jedoch hier schon eine Temperatur von 10 K genügt. Zur Umlagerung der cyclischen Strukturen ineinander ist jeweils nur eine Verschiebung der Moleküle gegeneinander erforderlich, trotzdem können ausgehend von C2 und C3 die entsprechenden Energiebarrieren zur Umlagerung in tC1 bei dieser Temperatur nicht überwunden werden.

4. Simulation kleiner Cluster

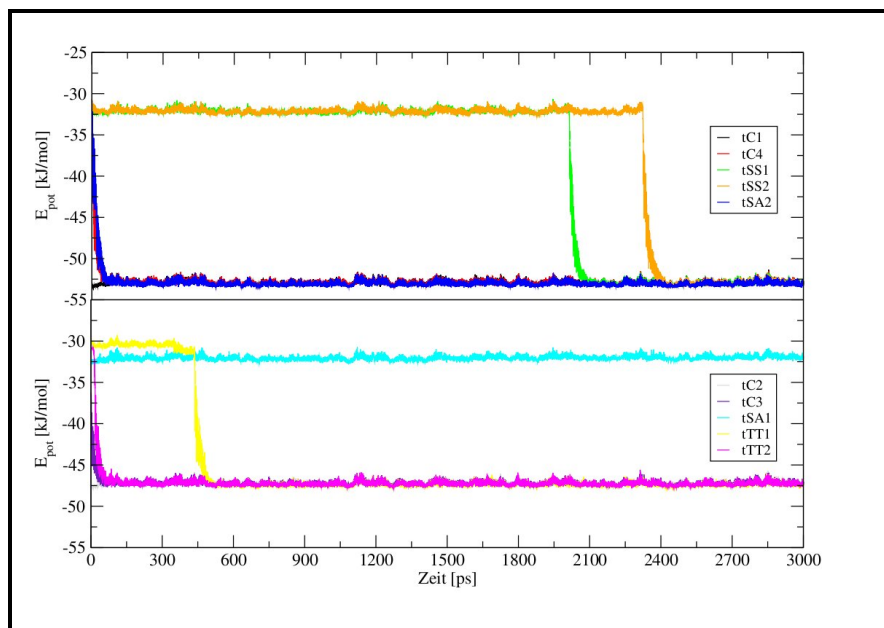


Abb. 4.22.: Ausschnitt aus E_{pot} für die Tetramerstartstrukturen $tC1$, $tC4$, $tSS1$, $tSS2$, $tSA2$, (oben) $tC2$, $tC3$, $tSA1$, $tTT1$ und $tTT2$ (unten) bei 10 K

Im Verlauf der Umlagerung der Strukturen $tTT1$ und $tTT2$ in $tC2$ werden jeweils zwei verzerrt T-förmige $CH(\text{Benzol})-\pi\text{-Benzol}$ -Wechselwirkungen [272], [273], [274], [275] stark verzerrt. Die Umstrukturierung der Moleküle innerhalb des Clusters ist zwar ausgeprägt, jedoch geringer als sie es im Falle einer Umlagerung in $tC1$ wäre. Ebenso ist im Fall der Struktur $tC3$ eine Umlagerung in $tC2$ gegenüber der in $tC1$ begünstigt. $tSA1$ ist als einzige, nicht cyclische Struktur bei 10 K noch stabil [276]. Ausschließlich in dieser Struktur liegen insgesamt drei der im Dimer begünstigten S1-artigen Wechselwirkungen in nicht verzerrter Form vor. Das Vorliegen dieser unverzerrten Stapel-Kontakte scheint diese Struktur im Vergleich zu $tSS1$ und $tSS2$ entscheidend zu begünstigen.

Wie aus Abbildung 4.23 zu erkennen, erfolgt bei 30 K ausgehend von allen verschiedenen Startstrukturen eine Umlagerung in das energetisch am meisten bevorzugte Tetramer $tC1$ [268], [269], [270], [272]. (Auch hier wurde die Darstellung abgeschnitten, da keine weiteren Veränderungen auftreten.) Auffällig sind an dieser Stelle mehrere Beobachtungen: Im Verlauf der Umlagerung $tSA1 \rightarrow tC1$ erfolgt ein leichter Energieanstieg, bevor die Energie auf den Wert der $tC1$ -Struktur abfällt. Dies weist nochmals daraufhin, dass begünstigte Wechselwirkungen (S1) aufgebrochen werden müssen. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass der Wert der potentiellen Energie von $tTT2$ vor Erreichen der $tC1$ -Struktur dem der $tC2$ -Struktur entspricht. Dies weist darauf hin, dass eine Umlagerung $tTT2 \rightarrow tC2 \rightarrow tC1$ vorliegt, was einen weiteren Hinweis auf die Struktur der Energiehyperfläche liefert. Da bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 50 K keine weiteren Veränderungen auftreten, wurde an dieser Stelle auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

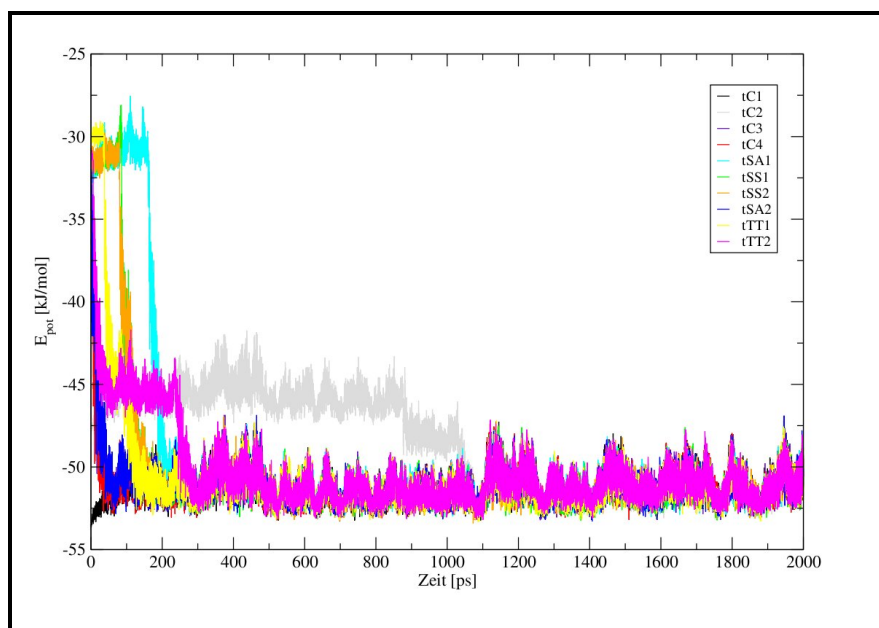


Abb. 4.23.: Ausschnitt aus E_{pot} für die Tetramerstartstrukturen $tC1$, $tC4$, $tSS1$, $tSS2$, $tSA2$, $tC2$, $tC3$, $tSA1$, $tTT1$ und $tTT2$ bei 30 K

Die Abbildung 4.24 fasst die im Fall der verschiedenen Tetramere erfolgenden Umlagerungen nochmals zusammen.

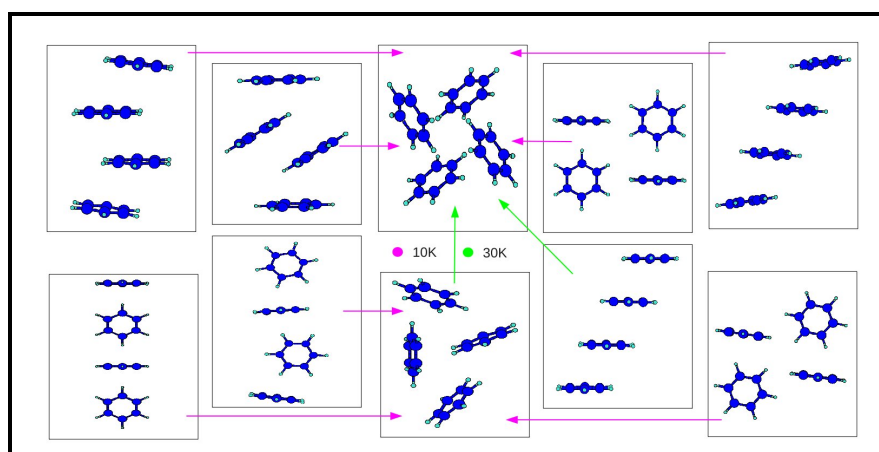


Abb. 4.24.: Umlagerungen der Benzol-Tetramere

4.2.4. Pentamere

Ebenso wie für die Trimere und Tetramere wurden im Fall der Pentamere nicht nur die mit Hilfe des verwendeten Potentials gefundenen stationären Punkte als Startstrukturen verwendet, sondern zusätzlich einige Geometrien, die sich durch Kombination der verschiedenen Dimerstrukturen und eine nachfolgende Energieminimierung ergeben (Abb. 4.25 und Tab. 4.6).

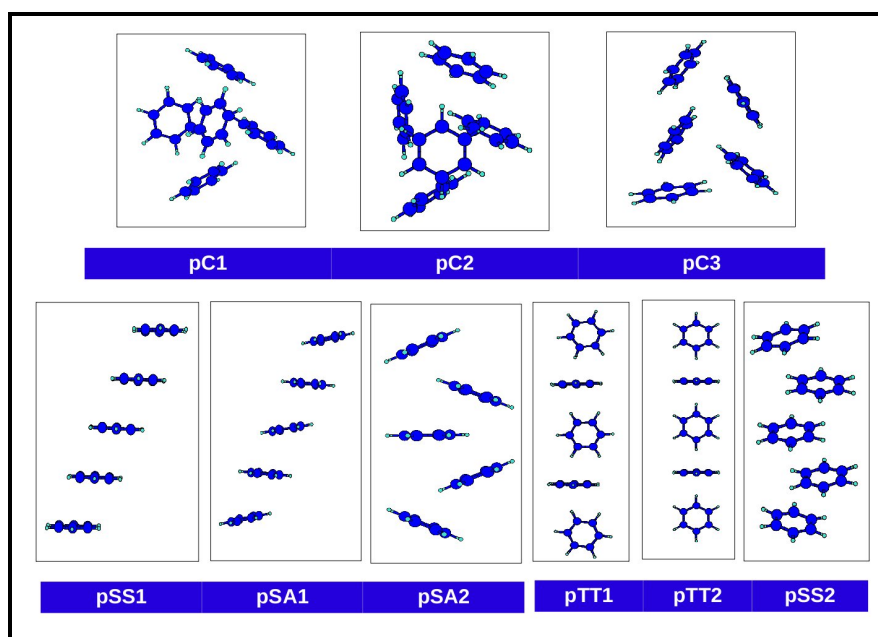


Abb. 4.25.: $pC1$, $pC2$, $pC3$, $pSS1$, $pSA1$, $pSA2$, $pTT1$, $pTT2$ und $pSS2$

Die potentiellen Energien zeigen eine deutliche Begünstigung der Strukturen $pC1$ und $pC2$ [268], [3], [270], [271]; die dritte nicht kettenförmige Struktur weist eine deutlich geringere potentielle Energie auf, gegenüber der die Energien der anderen Strukturen jedoch immer noch stark abfallen.

Tab. 4.6.: E_{pot} der Pentamerstrukturen nach der Energieminimierung

	pC1	pC2	pC3			
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-75.289	-64.041	-42.535			
	pSS1	pSA1	pSA2	pTT1	pTT2	pSS2
$E_{\text{pot}}[\text{kJ/mol}]$	-75.378	-42.506	-41.081	-40.531	-40.499	-39.941

Auffällig ist hier die Beobachtung, dass die energetisch ungünstigste Struktur im Gegensatz zu den Tetrameren eine *sandwich*-artige Verknüpfung aufweist [276], gegenüber der die T-förmig verknüpften Geometrien bevorzugt sind.

In der Abbildung 4.26 ist der zeitliche Verlauf der potentiellen Energien aller Pentamere jeweils für eine Simulationstemperatur von 10 K (oben) und 30 K (unten) dargestellt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Werte der potentiellen Energien der Strukturen pC1 und pC2 lassen sich anhand dieser Darstellung - mit einer Ausnahme - keine eindeutigen Schlussfolgerungen bezüglich der jeweiligen Zielstrukturen der Umlagerungen treffen.

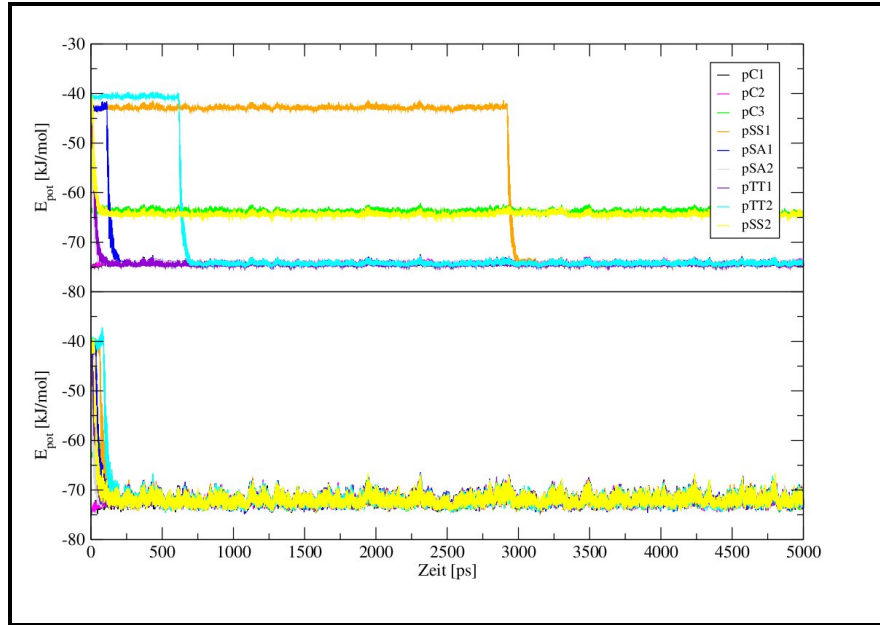


Abb. 4.26.: Ausschnitt aus E_{pot} für die Pentamerstartstrukturen $pC1$, $pC2$, $pC3$, $pSS1$, $pSA1$, $pSA2$, $pTT1$, $pTT2$ und $pSS2$ bei 10 K (oben) und bei 30 K (unten)

Mit Hilfe der Betrachtung der potentiellen Energien lässt sich nur eindeutig feststellen, dass eine Umlagerung $pSS2 \rightarrow pC3$ erfolgt. Weiterhin lässt sich nur schlussfolgern, dass alle anderen Umlagerungen in Richtung pC1 oder pC2 erfolgen. Die Unterscheidung zwischen pC1 und pC2 ist nur anhand der potentiellen Energien nicht möglich. Es liegen jedoch geringfügige Unterschiede in den Schwerpunktsabständen der Moleküle vor. In Abbildung 4.27 findet sich ein direkter Vergleich; dabei weisen jedoch die *spikes* im linken Teil der Abbildung darauf hin, dass es während der Simulation der Startstruktur pC2 kurzzeitig zu Verschiebungen der einzelnen Moleküle in Richtung der Geometrie von pC1 kommt. In den folgenden Abbildungen, die die Gegenüberstellungen der Molekülschwerpunktsabstände im Verlauf der Simulationen wiedergeben, wird der Übersichtlichkeit halber auf eine weitere zusätzliche direkte Gegenüberstellung der Werte für pC1 und pC2 verzichtet.

4. Simulation kleiner Cluster

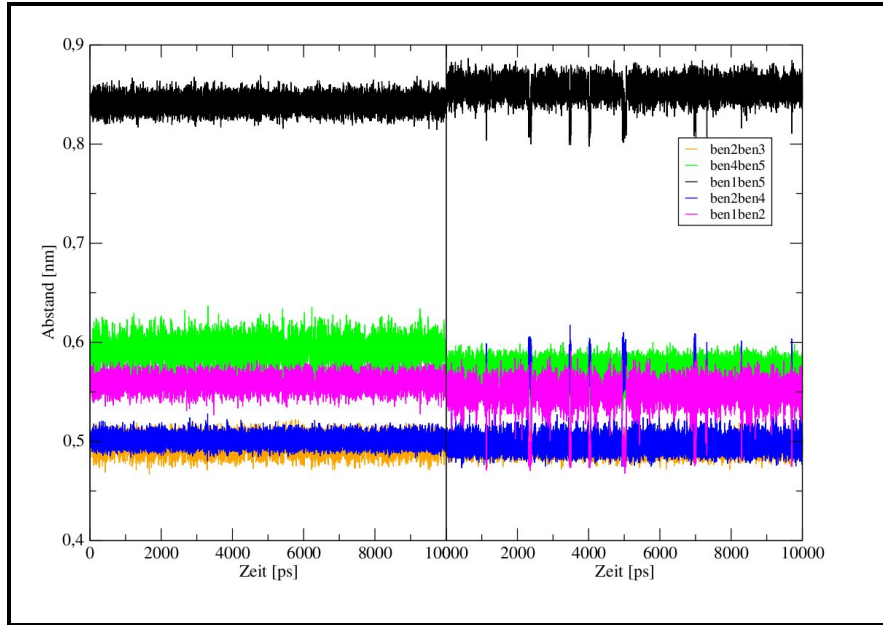


Abb. 4.27.: Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen $pC1$ (links) und $pC2$ (rechts)

Die Abbildung 4.28 gibt die Änderung spezifischer Schwerpunktsabstände für die Umlagerungen $pTT2 \rightarrow pC1$ (oberer Teil) und $pSA1 \rightarrow pC2$ (unterer Teil) wieder, die Abbildung 4.29 die entsprechenden Änderungen für die Umlagerungen von $pTT1$ und $pSS1$ in $pC2$ und die Abbildung 4.30 die Umlagerung $pSA2 \rightarrow pC2$ (oberer Teil).

Im Fall der Umlagerung von $pSS2$ in $pC3$, auf die bereits anhand der Darstellung der potentiellen Energien geschlossen werden konnte, wird sichtbar, dass trotz der im Vergleich zu $pC1$ und $pC2$ relativ geringen potentiellen Energie von $pC3$, die Energiebarriere zwischen der Struktur $pSS2$ und den energetisch am stärksten begünstigten Strukturen bei 10 K nicht überwunden werden kann. Ein Grund dafür ist wahrscheinlich die Tatsache, dass im Zuge der Umlagerung $pSS2 \rightarrow pC3$ nicht alle begünstigten Benzol-Benzol-Wechselwirkungen aufgebrochen werden müssen.

Die Beobachtung, dass $pTT2$ im Gegensatz zu $pSA1$, $pTT1$ und $pSS1$ in $pC1$ und nicht in $pC2$ umlagert, ist ein weiterer Hinweis auf die Komplexität der Energiehyperfläche in diesem Bereich. Trotz des geringen Unterschieds der Werte der potentiellen Energien der Strukturen $pC1$ und $pC2$, kann die Energiebarriere, die $pC1$ von $pSA1$, $pTT1$ und $pSS1$ trennt, bei dieser Temperatur nicht überwunden werden.

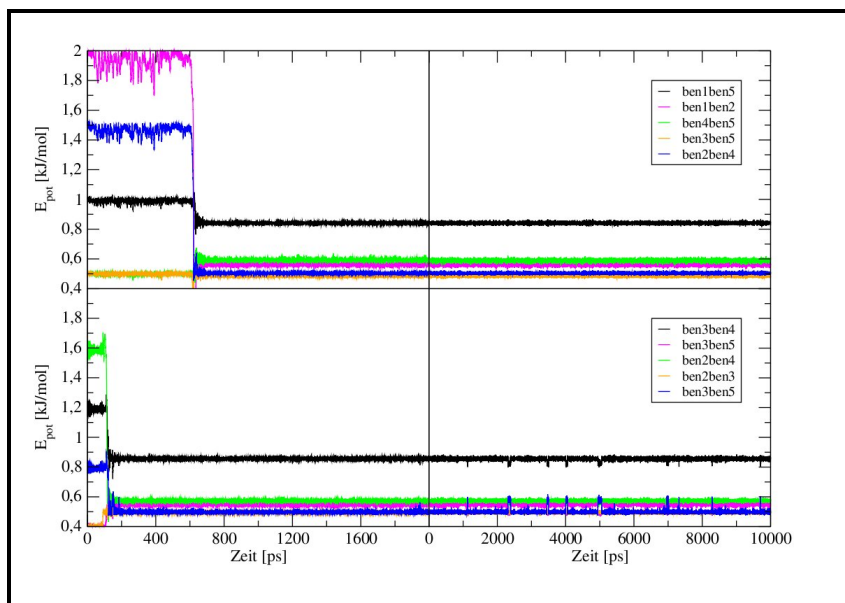


Abb. 4.28.: Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen $pTT2$ (oben, links), $pC1$ (oben, rechts), $pSA1$ (unten, links) und $pC2$ (unten, rechts) bei 10 K

Auch zur Analyse der Vorgänge bei einer Simulationstemperatur von 30 K muss aufgrund der geringen Energieunterschiede zwischen den Strukturen $pC1$ und $pC2$ auf die Betrachtung der Schwerpunktsabstände zurückgegriffen werden. Trotz der relativ geringen strukturellen Unterschiede zwischen $pC1$ und $pC2$ unterscheiden sich einige Schwerpunktsabstände innerhalb dieser Geometrien ausreichend voneinander (Abb. 4.27), um eine Zuordnung zu ermöglichen.

Im unteren Teil der Abbildung 4.30 sind die Änderungen (ausgewählter) Schwerpunktsabstände im Verlauf der Umlagerung $pC1 \rightarrow pC2$ bei 30 K im Vergleich zu den Schwerpunktsabständen innerhalb der $pC2$ -Struktur dargestellt. Dieser Vergleich lässt darauf schließen, dass bei dieser Temperatur alle Startstrukturen in die Struktur $pC1$ umlagern. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K kann also die Energiebarriere, die $pC2$ von $pC1$ trennt überwunden werden. Da belegt wurde, dass bei 30 K die Umlagerung $pC2 \rightarrow pC1$ erfolgt, kann darauf geschlossen werden, dass auch die Strukturen, die bei 10 K in $pC2$ umlagern, bei 30 K ebenfalls in $pC1$ umlagern. Da bei einer Temperatur von 50 K keine weiteren Veränderungen zu beobachten sind, wird auf eine Darstellung hier verzichtet.

In der Abbildung 4.31 sind die zwischen den Pentameren auftretenden Umlagerungen zusammengefasst.

4. Simulation kleiner Cluster

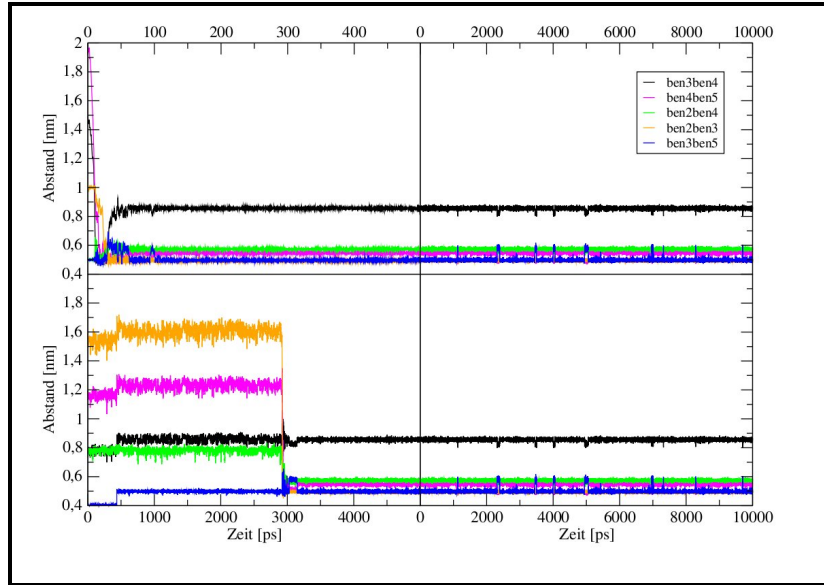


Abb. 4.29.: Ausschnitt aus d_{SP} für die Pentamerstartstrukturen $pTT1$ (oben, links), $pSS1$ (unten, links) und $pC2$ (rechts) bei 10 K

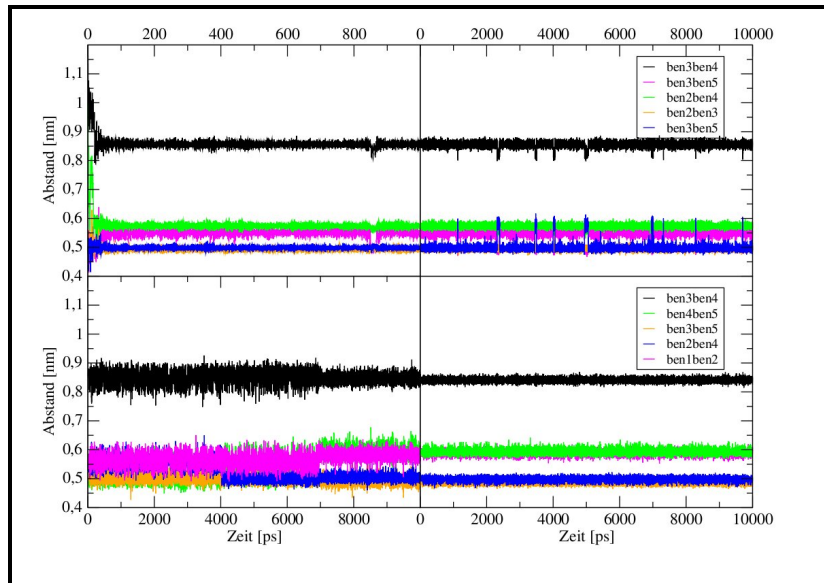


Abb. 4.30.: Ausschnitt aus d_{SP} für $pSA2$ (links) und $pC2$ (rechts) bei 10 K (oben) und $pC2$ (links) und $pC1$ (rechts) bei 30 K (unten)

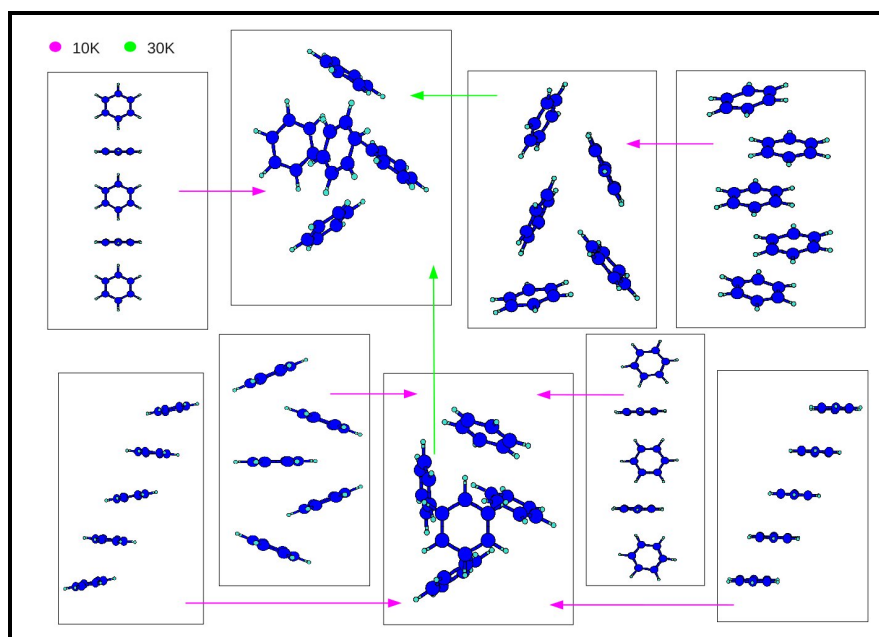


Abb. 4.31.: Umlagerungen der Benzol-Pentamere

4.2.5. Zusammenfassung

Alle beobachteten Umlagerungen erfolgen bereits bei Simulationstemperaturen von 10 bzw. 30 K; keine dieser Umlagerungen erfordert eine weitere Temperaturerhöhung, was bedeutet, dass keine hohen Energiebarrieren zwischen den verschiedenen Strukturen vorliegen. Im Gegensatz zum reinen Acetylen, wo jeweils nur eine einzige Struktur pro Aggregat stabil war, sind jedoch bei Benzol i.d.R. mehrere der untersuchten Geometrien pro Aggregat bei 10 K noch stabil. Im Fall der Trimere ist dies ST2, die eine Kombination aus einer T1- und einer *sandwich*-artigen Wechselwirkung darstellt. Im Fall der Tetramere sind dies tC2 und tSA1. Von den untersuchten Pentameren erweisen sich pC2 und pC3 als bei 10 K stabil. Beide weisen im Gegensatz zu den anderen Geometrien aufgrund ihrer cyclischen Struktur eine erhöhte Anzahl von Wechselwirkungen im Vergleich zu den anderen Strukturen auf. Weiterhin ist bei Betrachtung der potentiellen Energien festzustellen, dass unabhängig von der Größe der Cluster eine Stapelung unter Erhalt *sandwich*-artiger Wechselwirkungen gegenüber einer Stapelung T1- oder T2-förmiger Strukturen bevorzugt ist. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle das Verhalten der Dimere. Im Gegensatz zum Acetylen-Dimer erfolgt hier eine gegenseitige Umlagerung der verschiedenen Dimerstrukturen bereits bei 30 K. Beim Acetylen war eine vollständige gegenseitige Umlagerung erst bei einer Simulationstemperatur von 50 K zu beobachten. Die das Dimer repräsentierende Energiehyperfläche ist im Fall des Benzols somit als noch glatter anzusehen.

4.3. Acetylen-Benzol

4.3.1. Dimere

Als Startgeometrien für die Simulation der Dimere wurden die in Abbildung 4.8 gezeigten Strukturen verwendet. Diese Geometrien entsprechen den von *A. Tekin* und *G. Jansen* gefunden stationären Punkten [11] auf der Energiehyperfläche. Für alle Strukturen wurde vor dem Start der Simulation eine Energieminimierung durchgeführt (Tab. 4.7).

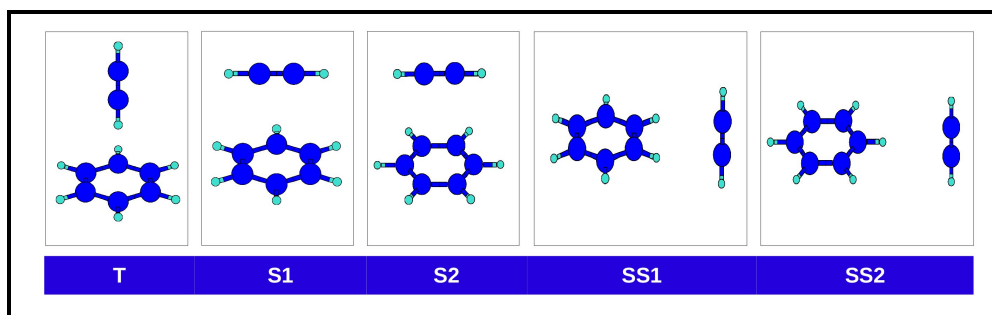


Abb. 4.32.: Dimerstartstrukturen: T, S1, S2, SS1, SS2

Experimentelle Studien mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen lieferten den Beweis für das Vorliegen einer $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ - Wechselwirkung [246] in der energetisch günstigsten T-Struktur. Die mit SS1 und SS2 bezeichneten Strukturen weisen $\text{CH}(\text{Benzol})$ - $\pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen auf, die S1- und S2-Strukturen $\pi(\text{Benzol})$ - $\pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen.

Tab. 4.7.: E_{pot} der Dimerstrukturen vor und nach der Energieminimierung

	T	S1	S2	SS1	SS2
$E_{\text{pot},\text{vor}}$	-11.605	-3.965	-3.924	-6.036	-4.154
$E_{\text{pot},\text{nach}}$	-11.605	-3.965	-3.964	-6.036	-4.154

Ebenso wie in verschiedenen quantenmechanischen Untersuchungen [277], [278] wurde auch hier durch die Energieminimierung die energetische Begünstigung der T-förmigen Struktur mit $\text{CH}(\text{Acetylen})$ - $\pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkung bestätigt. Die beiden Strukturen (S1 und S2) mit $\pi(\text{Benzol})$ - $\pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen sind am wenigsten stabil; die Strukturen (SS1 und SS2) mit $\text{CH}(\text{Benzol})$ - $\pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen liegen energetisch dazwischen, wobei die SS2-Struktur mit einer direkten $\text{CH}(\text{Benzol})$ - $\pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen sich als günstiger erweist.

In den Abbildungen 4.33 und 4.34 ist jeweils der zeitliche Verlauf der potentiellen Energie bzw. der Schwerpunktsabstände der Moleküle für die ersten 100 ps der Simulationen der fünf verschiedenen Dimere bei 10 bzw. 50 K aufgezeigt.

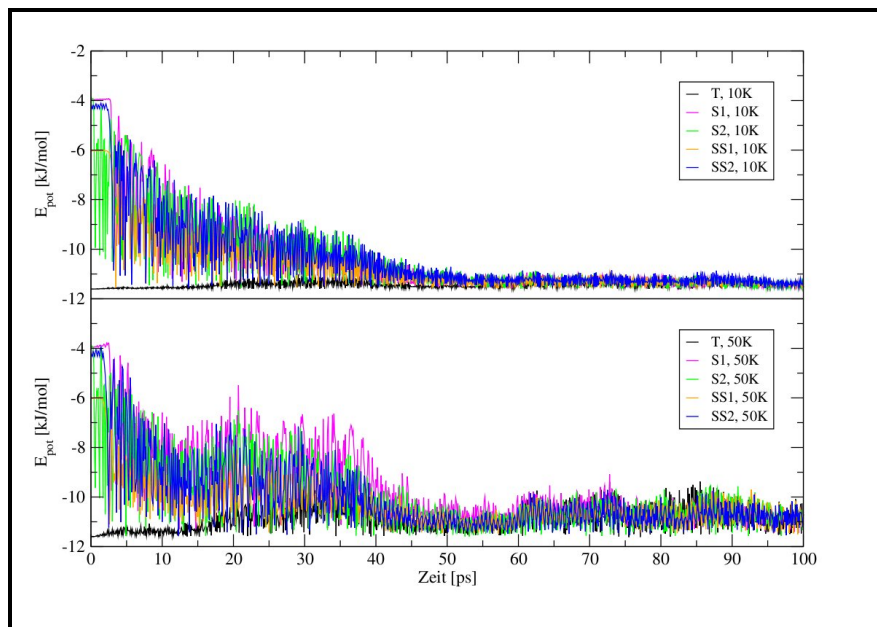


Abb. 4.33.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen bei 10 K (oben) und 50 K (unten)

In der Darstellung der potentiellen Energie ist deutlich die rapide Abnahme der Werte (mit Ausnahme der Werte für die T-Struktur) zu erkennen. Sowohl bei 10 K als auch bei 50 K weisen bereits nach ca. 50 ps alle Simulationen einen Wert der potentiellen Energie auf, der dem energetischen Minimum entspricht. Allerdings weist der Verlauf bei 50 K, wie zu erwarten, stärkere Schwankungen der Werte auf. Auf eine Darstellung der Ergebnisse der Simulationen bei 30 K wurde hier verzichtet, da die Tendenzen bereits deutlich zu erkennen sind.

Die in Abbildung 4.34 dargestellte Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände (am Beispiel der Simulation bei 10 K) weist in die gleiche Richtung. Bereits nach etwa 50 ps haben sich die Schwerpunktsabstände den Werten für die T-förmige Struktur angenähert. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass bis zum Erreichen der Minimumstruktur starke Schwankungen um diesen Wert herum vorliegen. Betrachtet man jedoch weiterhin den Verlauf der potentiellen Energie zu Beginn der Simulationen, ist zu erkennen, dass die Werte nur minimal steigen. Es ist also nur wenig Energie aufzuwenden, um die Energiebarriere zwischen den energetisch weniger günstigen Geometrien und der Minimumsgeometrie zu überwinden.

4. Simulation kleiner Cluster

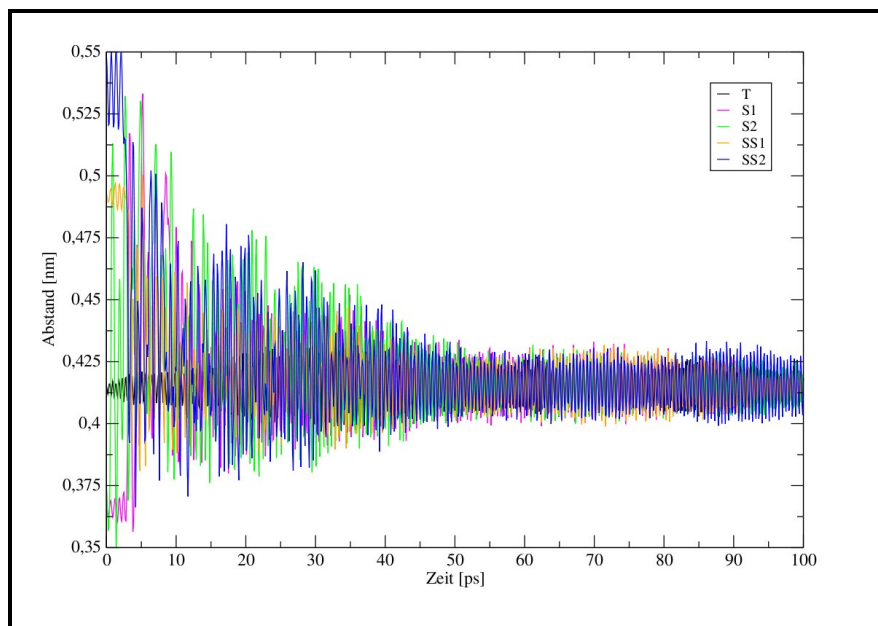


Abb. 4.34.: Ausschnitt aus d_{MS} vs t für die Acetylen-Benzol-Dimerstartstrukturen bei 10 K

In Abbildung 4.35 sind die Umlagerungen der Benzol-Dimere zusammengefasst.

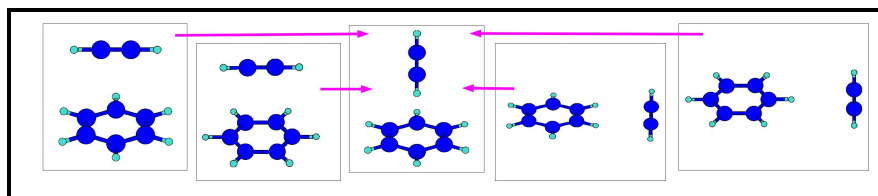


Abb. 4.35.: Acetylen-Benzol-Dimer-Umlagerungen

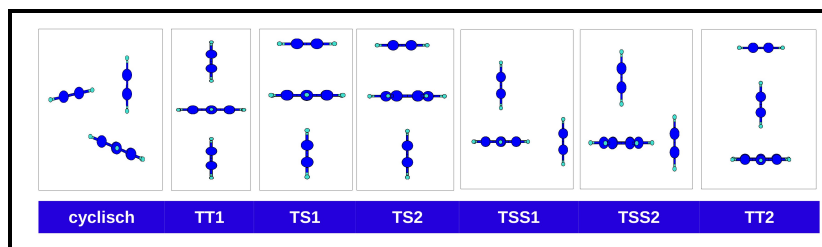
4.3.2. Trimere BzAc_2

Als eine der Startgeometrien für die Simulation der Trimere BzAc_2 wurde die mit Hilfe des Potentials gefundene cyclische Minimumstruktur [11] verwendet. Zusätzlich wurden alle auf der Basis der T-förmigen Dimerstruktur möglichen Kombinationen gewählt und vor dem Start der Simulationen eine Energieminimierung durchgeführt.

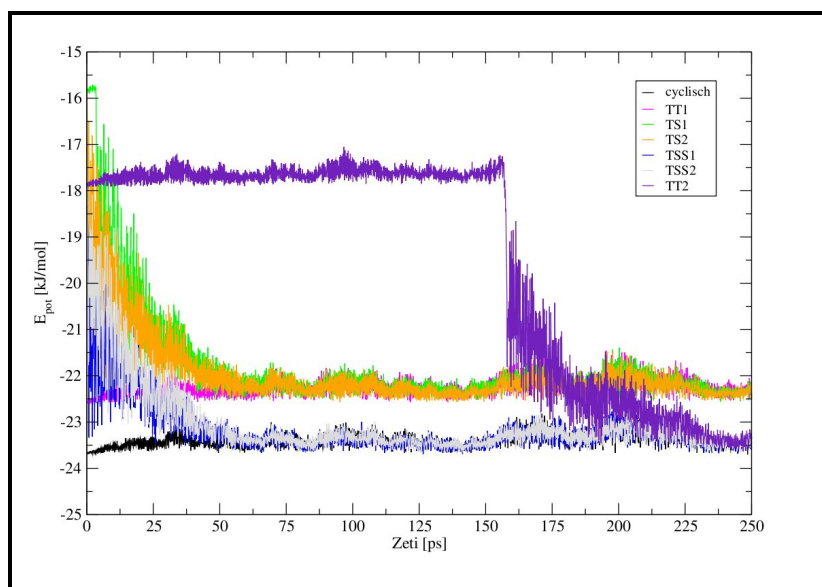
Die beiden folgenden Abbildungen (4.37 und 4.38 (oberer Teil)) geben den zeitlichen Verlauf der potentiellen Energie und der Schwerpunktsabstände während der Simulationen wieder. Aus beiden Darstellungen ist zu erkennen, dass bereits nach Ablauf von 250 ps nur noch zwei verschiedene Strukturen existieren. Es erfolgen folgende Umlagerungen: $TT2 \rightarrow$

Tab. 4.8.: E_{pot} der Trimerstrukturen vor und nach der Energieminimierung

	cyclisch	TT1	TS1	TS2	TSS1	TSS2	TT2
$E_{\text{pot},\text{vor}}$	-23.765	-22.561	-15.814	-15.776	-18.338	-13.327	-18.288
$E_{\text{pot},\text{nach}}$	-23.940	-22.561	-15.814	-15.776	-18.338	-17.130	-17.951

**Abb. 4.36.:** Trimerstartstrukturen: *cyclisch*, *TT1*, *TS1*, *TS2*, *TSS1*, *TSS2*, *TT2*

cyclisch, *TSS1* \rightarrow *cyclisch*, *TSS2* \rightarrow *cyclisch* außerdem *TS1* \rightarrow *TT1* und *TS2* \rightarrow *TT1*. Auf eine Darstellung der Ergebnisse der Simulationen bei 30 K wurde an dieser Stelle verzichtet, da sich das Verhalten der verschiedenen Strukturen nicht signifikant von dem bei 10 K unterscheidet.

**Abb. 4.37.:** Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen, 10 K

4. Simulation kleiner Cluster

Wie zu erwarten sind die cyclische und die TT1-Struktur bereits bei 10 K eindeutig begünstigt. In den Fällen, in denen neben einer CH(Acetylen)- π (Benzol)- eine π (Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkung vorliegt (TS1 und TS2), erfolgt eine Umlagerung in die durch das Vorliegen zweier CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkungen begünstigten TT1-Struktur. Wie aus der Darstellung der potentiellen Energie zu erkennen, muss in diesem Fall keine Energiebarriere überwunden werden. Ausgehend von den beiden Strukturen, in denen neben einer CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkung eine CH(Benzol)- π (Acetylen)-Wechselwirkung vorliegt (TSS1 und TSS2), erfolgt eine Umlagerung in die cyclische, drei verzerrte CH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung aufweisende, Struktur. In diesen Fällen ist eine geringfügige Energiebarriere zu überwinden. Die TT2-Geometrie weist an Stelle von zwei CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkungen eine CH(Acetylen)- π (Benzol)- und eine CH(Benzol)- π (Acetylen)-Wechselwirkungen auf. Auch hier erfolgt eine direkte Umlagerung in die energetisch günstigste, cyclische Struktur; allerdings scheint in diesem Fall eine gewisse kinetische Hemmung vorzuliegen, bevor es zur Umlagerung in die cyclische Struktur kommt.

Im unteren Teil der Abbildung 4.38 ist die Änderung jeweils eines der Schwerpunktsabstände der Moleküle im Verlauf der Simulationen bei 50 K dargestellt. Bei dieser Temperatur erfolgt ausgehend von allen sechs unterschiedlichen Startstrukturen letztendlich eine Umlagerung in die energetisch günstigste, cyclische Struktur. Im Fall der Strukturen TS1 und TS2 erfolgt jedoch zuerst eine Umlagerung in die TT1-Struktur und erst nach einer gewissen Zeitspanne die endgültige Umlagerung in die cyclische Geometrie.

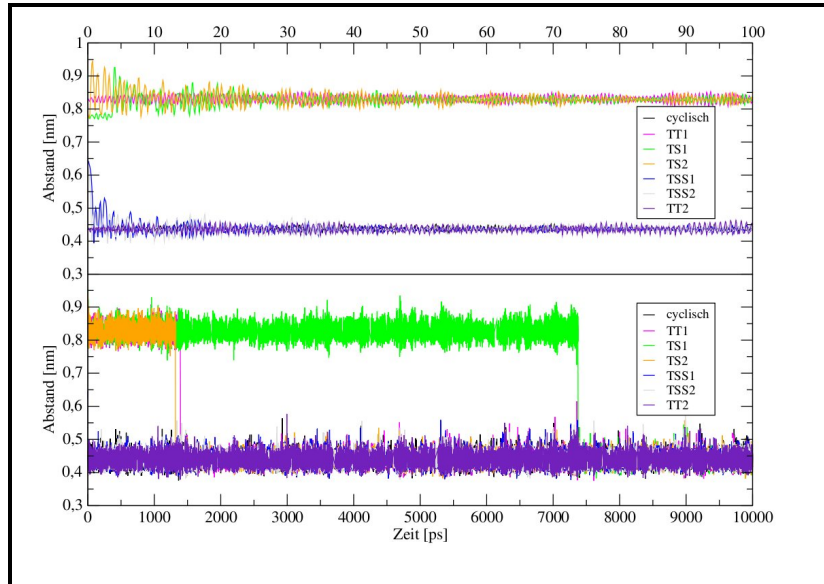


Abb. 4.38.: d_{SP} vs t für die Acetylen-Benzol-Trimerstartstrukturen, 10 K (oben) und 50 K (unten)

Daraus lässt sich schließen, dass die Energiebarriere, die die Struktur mit zwei CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkungen [13] von der cyclischen Struktur, in der drei verzernte CH- π -Wechselwirkungen vorliegen, trennt, erst bei 50 K überwunden werden kann.

Abbildung 4.39 zeigt zusammenfassend die unterschiedlichen Vorgänge bei 10 K und 50 K.

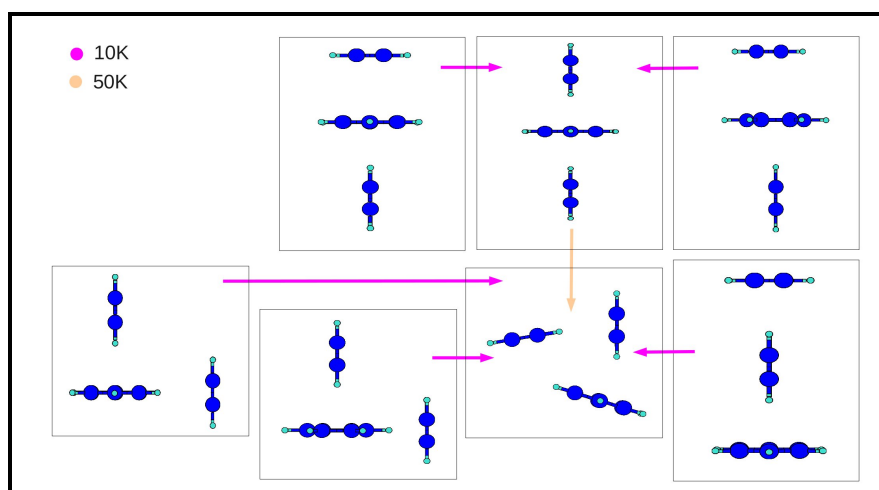


Abb. 4.39.: Acetylen-Benzol-Trimer-Umlagerungen

4.3.3. Tetramere

Im Fall der Benzol-Acetylen-Tetramere sind zwei Typen unterschiedlicher Zusammensetzung zu unterscheiden: Strukturen des Aufbaus $BzAc_3$ und Bz_2Ac_2 . Beide Arten werden hier getrennt betrachtet.

4.3.3.1. $BzAc_3$

Das verwendete Potential [11] liefert für die Zusammensetzung $BzAc_3$ als stationäre Punkte die in Abbildung 4.40 dargestellten Strukturen. (Die Strukturen t3 und t4 unterscheiden sich dabei nur durch eine Rotation des Benzolmoleküls.)

Die Durchführung einer Energieminimierung für diese Strukturen liefert die in Tabelle 4.12 aufgelisteten Werte für die potentielle Energie. Bereits die Betrachtung dieser Daten lässt vermuten, dass eine Umwandlung der energetisch günstigeren Strukturen ineinander eine Veränderung der Arten der jeweiligen Wechselwirkungen innerhalb der Strukturen voraussetzt.

4. Simulation kleiner Cluster

Tab. 4.9.: E_{pot} der Strukturen BzAc_3 vor und nach der Energieminimierung

	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
$E_{\text{pot},\text{vor}}$	-35.490	-35.369	-34.713	-33.852	-33.177	-28.902	-35.004
$E_{\text{pot},\text{nach}}$	-35.593	-35.369	-34.713	-33.852	-33.177	-28.902	-35.004

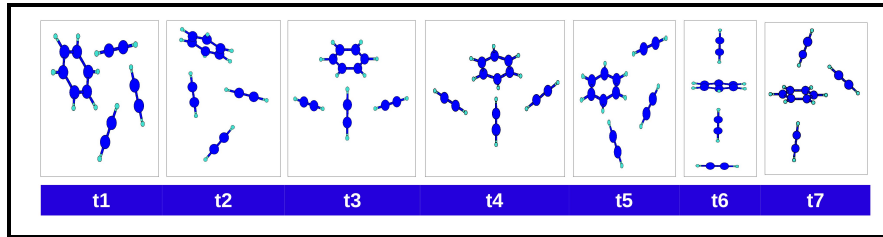


Abb. 4.40.: Tetramerstartstrukturen BzAc_3 : t1 bis t7

In der folgenden Abbildung (4.41) ist der zeitliche Verlauf der potentiellen Energie für die Simulationen der sieben Startstrukturen bei 10 K wiedergegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde diese Darstellung bei 200 ps abgebrochen. Im weiteren Verlauf der Simulationen waren keine entscheidenden Veränderungen mehr zu beobachten.

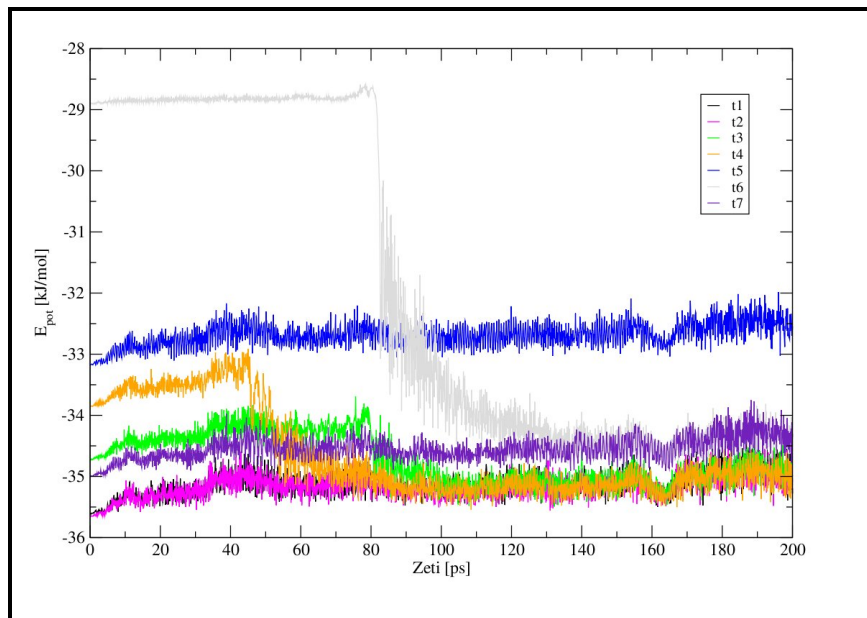


Abb. 4.41.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Tetramerstartstrukturen BzAc_3 bei 10 K

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Fall der Strukturen t1, t2, t5 und t7 bei dieser Temperatur keine Umlagerungen erfolgen. Weiterhin ist anhand der vorliegenden Energiewerte recht gut zu erkennen, dass eine Umlagerung von t6 in t7 erfolgt. Eine eindeutige Entscheidung, in welche der Strukturen, t1 oder t2, die Umlagerung der Tetramere t3 und t4 hier erfolgt, ist durch einen Vergleich der Werte für die potentielle Energie nicht zu treffen. Da die Schwerpunktsabstände der Moleküle in den Geometrien t1 und t2 sich eindeutig voneinander unterscheiden, ist der zeitliche Verlauf dieser Werte als Entscheidungskriterium hier geeignet. Der Vollständigkeit halber ist in der folgenden Abbildung (4.42) zusätzlich die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände für die Umlagerung von t6 in t7 dargestellt.

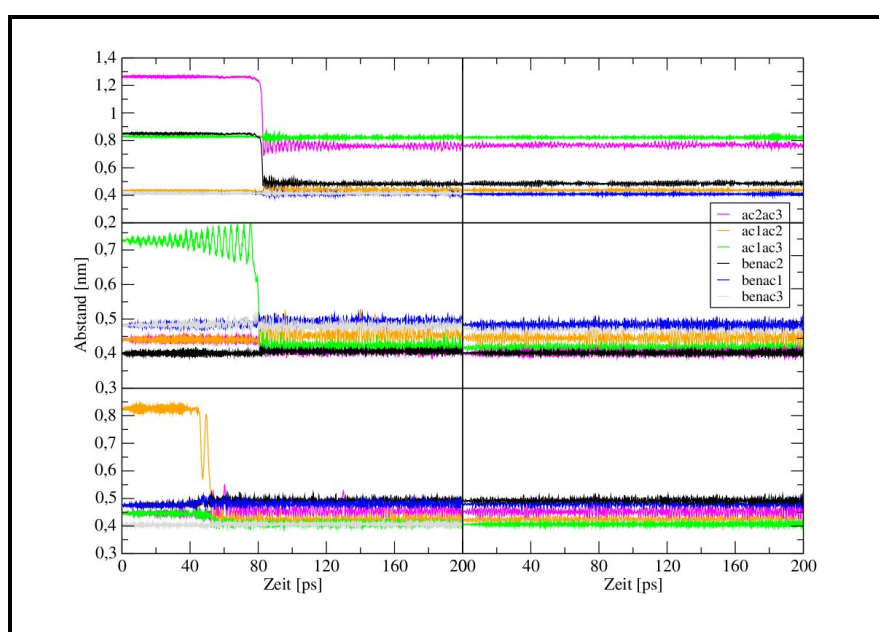


Abb. 4.42.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der $BzAc_3$ -Tetramer-startstrukturen t6 in t7 (oben) sowie t3 (Mitte) und t4 (unten) in t1 bei 10 K

In der Abbildung 4.42 sind auf der linken Seite jeweils die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände der Startgeometrien und auf der rechten Seite die entsprechende Zeitabhängigkeit für die jeweiligen Zielstrukturen dargestellt. In allen drei Fällen ist eine gute Übereinstimmung ab einer Simulationsdauer von spätestens 90ps zu erkennen. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle die rapide Verringerung des jeweils größten Acetylen-Acetylen-Abstands in den Geometrien t3 und t4. Im Falle der anderen Schwerpunktsabstände innerhalb der beiden Cluster erfolgt nur eine minimale Veränderung. Bei der Umlagerung von t6 in t7 erfolgt jeweils eine starke Verringerung eines Acetylen-Acetylen- und eines Acetylen-Benzol-Abstands.

4. Simulation kleiner Cluster

Da bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K die gleichen Umlagerungen wie bei der Durchführung der entsprechenden Simulationen bei 10 K auftraten, wurde auf eine explizite graphische Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Zusätzlich zu den bereits bei 10 K beobachteten Umlagerungen ist bei 30 K eine Umlagerung von t5 in t7 zu beobachten. In der Abbildung 4.43 ist im oberen Teil der zeitliche Verlauf der Werte für die potentielle Energie wiedergegeben. Im unteren Teil ist auf der linken Seite die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände der Struktur t5 und auf der rechten Seite der entsprechende Verlauf für die Struktur t7 gezeigt. Beide Darstellungen belegen die Umlagerung von t5 in t7. Hervorzuheben ist bei dieser Umlagerung, dass einerseits die einzelnen Veränderungen der Struktur nicht gleichzeitig erfolgen (zB. benac3, ac2ac3) und andererseits die Umlagerung nicht unbedingt auf direktem Weg von einer Struktur in eine andere erfolgt (benac1).

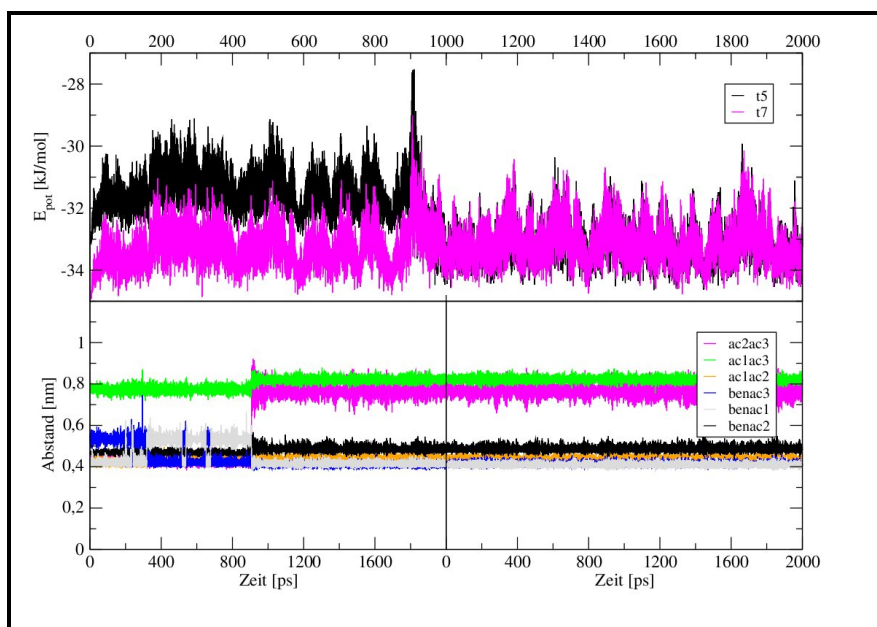


Abb. 4.43.: E_{pot} vs t und d_{SP} vs t für die Umlagerung von t5 bei 30 K

Bei Durchführung der gleichen Simulationen bei einer Temperatur von 50 K sind keine weiteren Umlagerungen zu beobachten. Aus diesem Grund wurde auf eine Darstellung der Ergebnisse hier verzichtet.

In der Abbildung 4.44 sind alle bei den verschiedenen Tetrameren auftretenden Umlagerungen zusammengefasst. Auffallend ist hier, dass t2 von keiner Umlagerung betroffen ist. In dieser Struktur sind die drei Acetylen-Moleküle in der für sie günstigen cyclischen Geometrie angeordnet, was scheinbar die ungünstigeren Wechselwirkungen zwischen den Acetylen-Molekülen und dem Benzol-Molekül kompensiert. Jedoch scheint die Energiebarriere zur Umlagerung von einer anderen Struktur in diese Geometrie zu hoch zu sein.

Die Strukturen t3 und t4 weisen eine recht große Ähnlichkeit auf. Beide zeigen zwei CH(Acetylen)- π (Acetylen)-Kontakte, eine CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkung und unterschiedlich stark verzerrte CH(Benzol)- π -Wechselwirkungen. Beide lagern sich bereits bei 10 K in t1 um. Diese Struktur weist ausschließlich verzerrte Wechselwirkungen auf, insgesamt sind sie jedoch günstiger. t6 ist die energetisch ungünstigste Tetramer-Struktur. Sie weist außer 2 CH(Acetylen)- π (Benzol)- und einem CH(Acetylen)- π (Acetylen)-Kontakt keine weiteren Wechselwirkungen auf. Sie lagert sich bereits bei 10 K in die Struktur t7 um, die die energetisch günstige cyclische Anordnung von einem Benzol- und 2 Acetylen-Molekülen und zusätzlich eine leicht verzerrte CH(Acetylen)- π (Benzol)-Wechselwirkung aufweist. Die Struktur t5 ist energetisch weniger günstig als t3 und t4. Sie weist keine direkt begünstigten Wechselwirkungen auf. Trotzdem erfolgt die Umlagerung in die energetisch günstigere Struktur t7 erst bei 30 K. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in diesem Fall die Energiebarriere zu hoch ist, um bei 10 K überwunden zu werden. Weiterhin kann geschlussfolgert werden, dass die Energiebarriere zwischen t7 und t1 zu hoch ist, um bei 30 K bzw. 50 K überwunden zu werden.

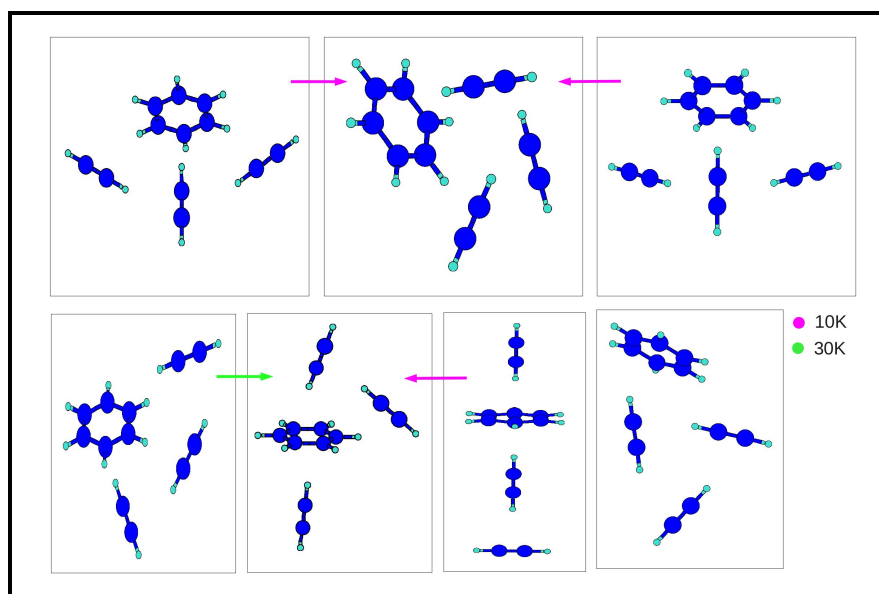


Abb. 4.44.: Umlagerungen der $BzAc_3$ -Strukturen

In der Abbildung 4.44 sind die verschiedenen Umlagerungen nochmals zusammengefasst.

4.3.3.2. Bz_2Ac_2

In der Abbildung 4.45 sind die als Startstrukturen für Bz_2Ac_2 gewählten Geometrien dargestellt. Diese resultieren ebenfalls aus dem verwendeten Potential [11]. Tabelle 4.12 gibt die Ergebnisse der Energieminimierung für die einzelnen Strukturen wieder.

4. Simulation kleiner Cluster

Tab. 4.10.: E_{pot} der Strukturen Bz_2Ac_2 vor und nach der Energieminimierung

	tt1	tt2	tt3	tt4	tt5
$E_{\text{pot,vor}}$	-42.817	-40.761	-40.525	-40.021	-40.048
$E_{\text{pot,nach}}$	-42.817	-40.761	-40.525	-40.447	-40.048
	tt6	tt7	tt8	tt9	
$E_{\text{pot,vor}}$	-39.596	-39.437	-35.223	-34.162	
$E_{\text{pot,nach}}$	-39.596	-39.437	-35.223	-34.162	

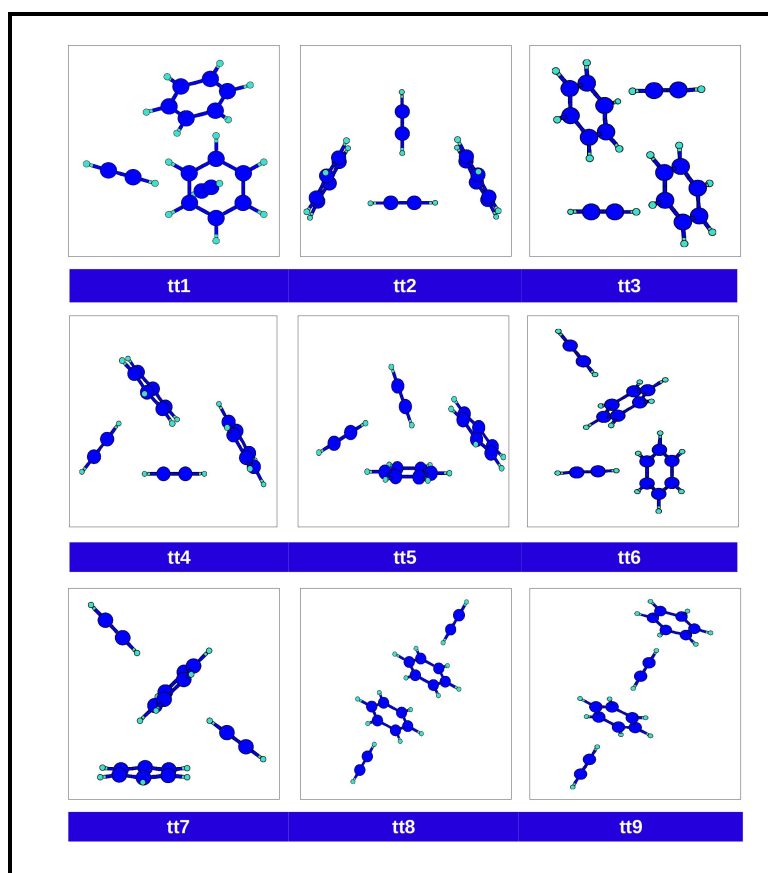


Abb. 4.45.: Tetramerstartstrukturen Bz_2Ac_2 : tt1 bis tt9

In der Abbildung 4.46 sind die Werte der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der obere Teil der Abbildung gibt die entsprechenden Daten für die Simulationen bei 10 K, der untere Teil für die Simulationen bei 30 K wieder. Die beiden Darstellungen wurden jeweils an einem bestimmten Zeitpunkt abgeschnitten. In beiden

Fällen ist keine weitere Veränderung zu beobachten. Die Auswahl der Graphen im unteren Teil der Darstellung beschränkt sich hier auf die Simulationen, in deren Verlauf eine Umlagerung zu beobachten ist. Die einzige bei 10 K zu beobachtende Umlagerung ist die von tt5 in tt1. Die Strukturen tt6 und tt7 sind trotz ihrer geringeren potentiellen Energie bei 10 K stabil. Betrachtet man jedoch die Änderung der Schwerpunktsabstände der Umlagerung von tt5 in tt1 (Abb. 4.47) ist zu erkennen, dass im Fall dieser Umlagerung nur eine geringfügige Veränderung der Struktur erfolgt (Abb.4.49). Es verändert sich nur der Acetylen-Acetylen-Abstand, was zusammen auf eine geringe Energiebarriere zwischen diesen beiden stationären Punkten schließen lässt.

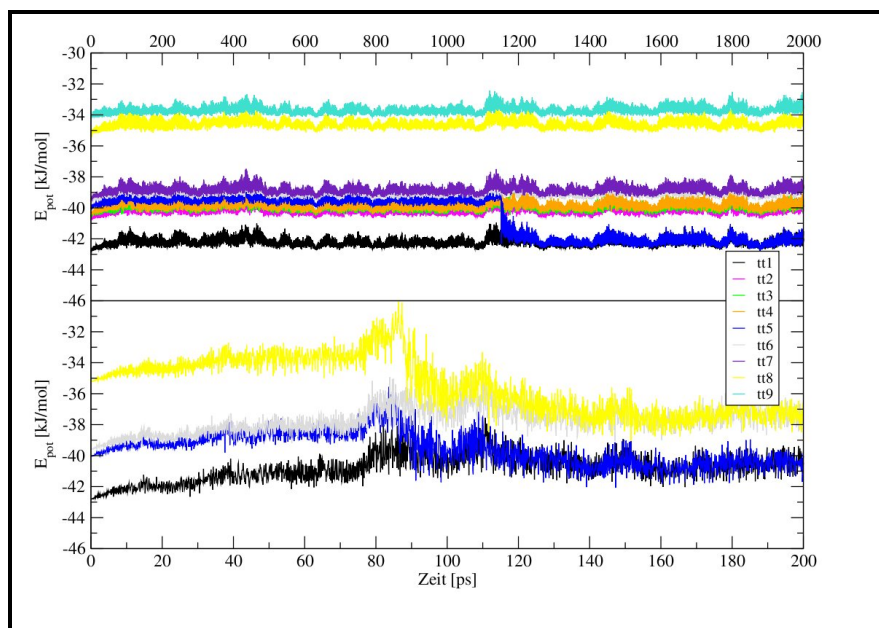


Abb. 4.46.: E_{pot} vs t für die Benzol-Acetylen-Tetramerstartstrukturen Bz_2Ac_2 bei 10 K (oben), E_{pot} vs t für die Tetramerstartstrukturen tt1, tt5, tt6, tt8 bei 30 K (unten)

Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K ist eine weitere Umlagerung zu beobachten (Abb. 4.46, unten). Es erfolgt ein Übergang von tt8 in tt6. Trotz eines geringeren Werts des Betrags der potentiellen Energie bleibt tt9 bei dieser Temperatur noch stabil. Sowohl tt8 als auch tt9 weisen nur drei direkte Wechselwirkungen auf. Die Struktur tt9 weist jedoch drei $CH(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkungen auf, die Struktur tt8 zwei solche Kontakte und eine $\pi(\text{Benzol}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkung. Damit ist die tt9-gegenüber der tt8-Geometrie begünstigt.

Bei einer Simulationstemperatur von 50 K lagern sich letztendlich alle Strukturen in die energetisch begünstigte Struktur tt1 um (Abb. 4.48). Bei dieser Temperatur können demzufolge alle Energiebarrieren zwischen den energetisch weniger günstigen Strukturen und der energetisch günstigsten Struktur überwunden werden.

4. Simulation kleiner Cluster

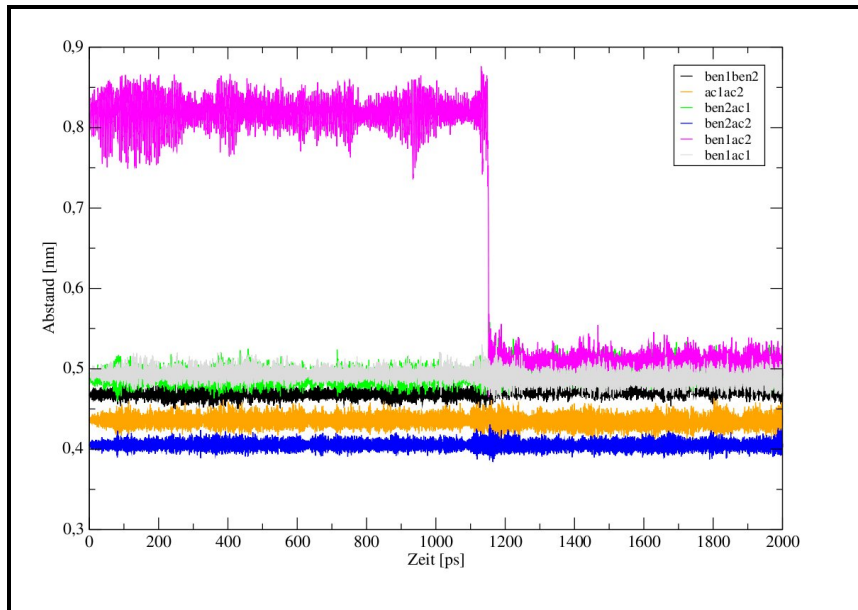


Abb. 4.47.: Ausschnitt aus d_{SP} vs t für $tt5$ bei 10 K

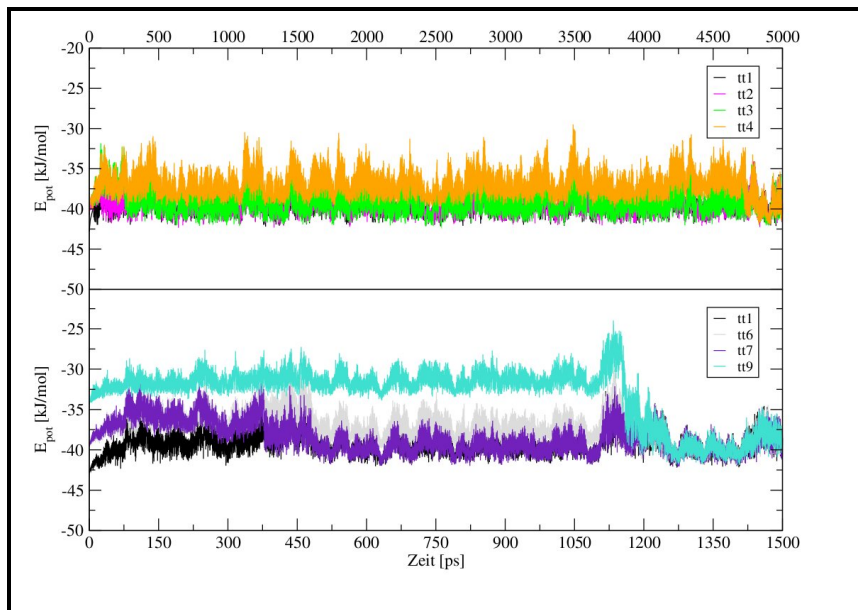


Abb. 4.48.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für $tt1$, $tt2$, $tt3$ und $tt4$ bei 50 K (oben), Ausschnitt aus E_{pot} vs t für $tt1$, $tt6$, $tt7$ und $tt9$ bei 50 K (unten)

In der Abbildung 4.49 sind alle auftretenden Umlagerungen mit den dazugehörigen Temperaturen zusammengefasst. Besonders hervorzuheben ist dabei das unterschiedliche Verhalten der beiden Geometrien tt4 und tt5. Beide weisen eine Teilstruktur auf, die einer leicht verzerrten cyclischen Trimerstruktur entsprechen. Im Fall der tt4-Struktur liegt jedoch eine günstigere Benzol-Benzol-Wechselwirkung vor, die der verzerrten Struktur des Benzol-Dimer-Minimums entspricht.

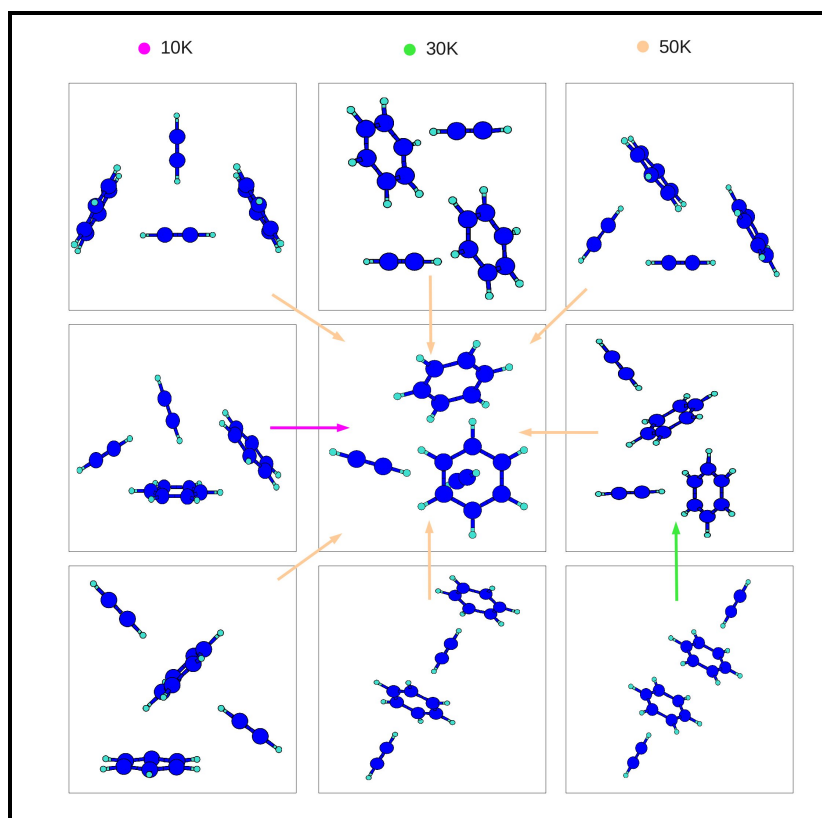


Abb. 4.49.: Umlagerungen der Bz_2Ac_2 -Strukturen

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Energiebarriere zwischen den Strukturen tt5 und tt1 aufgrund der geringen Veränderung der Struktur niedrig genug ist, um bereits bei 10 K überwunden zu werden. tt9 ist gegenüber tt8 bedingt durch das Auftreten bevorzugter Wechselwirkungen begünstigt.

4.3.4. Pentamere

Auch im Fall der Pentamere ist zwischen zwei verschiedenen Typen zu unterscheiden.

4. Simulation kleiner Cluster

4.3.4.1. $BzAc_4$

Die auf den stationären Punkten des verwendeten Potentials [11] beruhenden Startgeometrien für die Pentamere der Zusammensetzung $BzAc_4$ sind in der Abbildung 4.50 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Energieminimierung sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

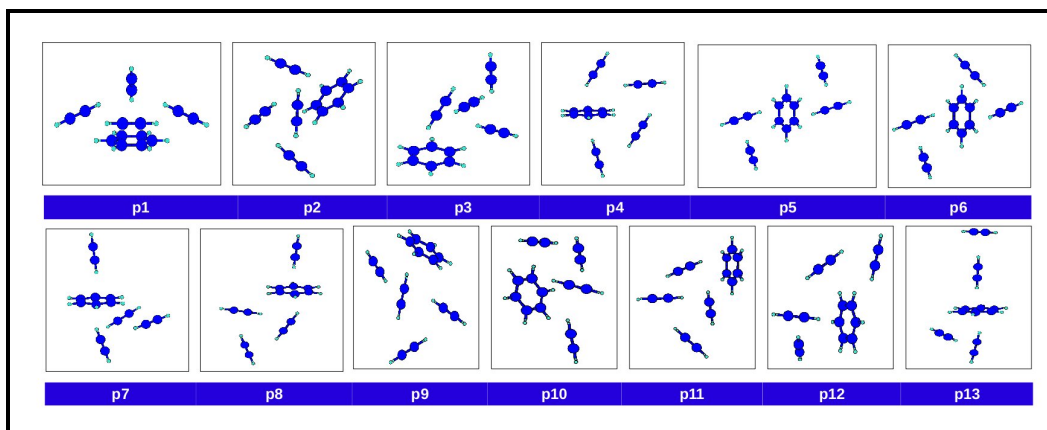


Abb. 4.50.: Pentamerstartstrukturen: $BzAc_4$ p1 bis p13

Tab. 4.11.: E_{pot} der Strukturen $BzAc_4$ vor und nach der Energieminimierung

	p1	p2	p3	p4	p5	p6	
$E_{\text{pot},\text{vor}}$	-50.420	-49.694	-49.500	-48.862	-47.587	-47.500	
$E_{\text{pot},\text{nach}}$	-50.420	-49.694	-49.500	-48.862	-47.587	-47.500	
	p7	p8	p9	p 10	p 11	p12	p13
$E_{\text{pot},\text{vor}}$	-47.090	-46.678	-47.145	-46.679	-45.557	-44.339	-41.307
$E_{\text{pot},\text{nach}}$	-47.187	-46.713	-47.145	-46.714	-45.557	-44.339	-41.307

Die Abbildung 4.51 gibt im oberen Teil einen Ausschnitt aus dem zeitlichen Verlauf der potentiellen Energie während der Simulationen aller 13 Strukturen wieder. Im unteren Teil sind die Graphen für die Strukturen aufgeführt, die an einer Umlagerung beteiligt sind. Es erfolgen Umlagerungen der Strukturen p9, p10, p11, p12 und p13. Anhand der potentiellen Energie ist nur die Umlagerung $p10 \rightarrow p1$ eindeutig zuzuordnen. In den anderen Fällen erfolgt eine Zuordnung durch Analyse der Schwerpunktsabstände (Abb. 4.53 und 4.54).

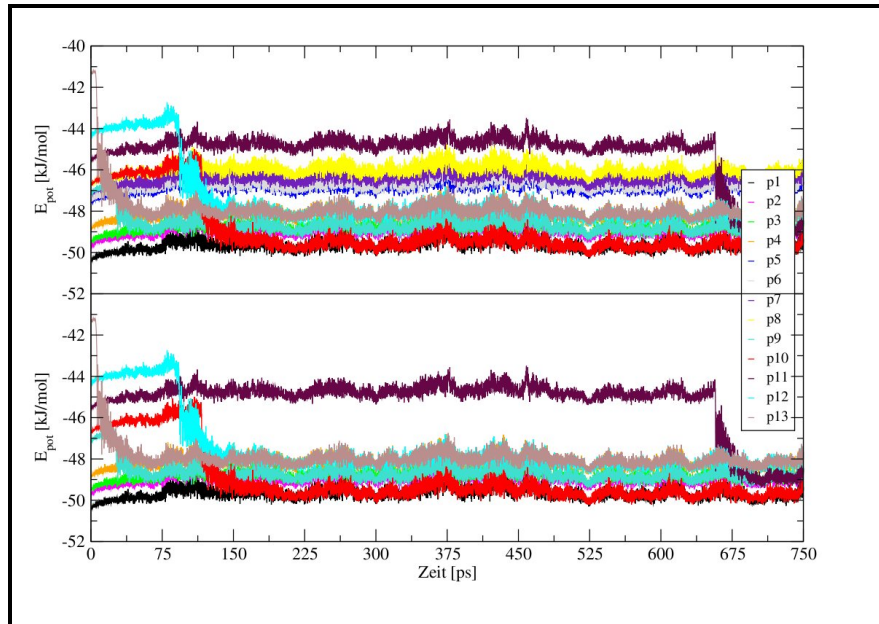


Abb. 4.51.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für die Pentamerstartstrukturen BzAc_4 bei 10 K (oben) Ausschnitt aus E_{pot} vs t für $p1$, $p2$, $p3$, $p4$, $p9$, $p10$, $p11$, $p12$ und $p13$ bei 10 K (unten)

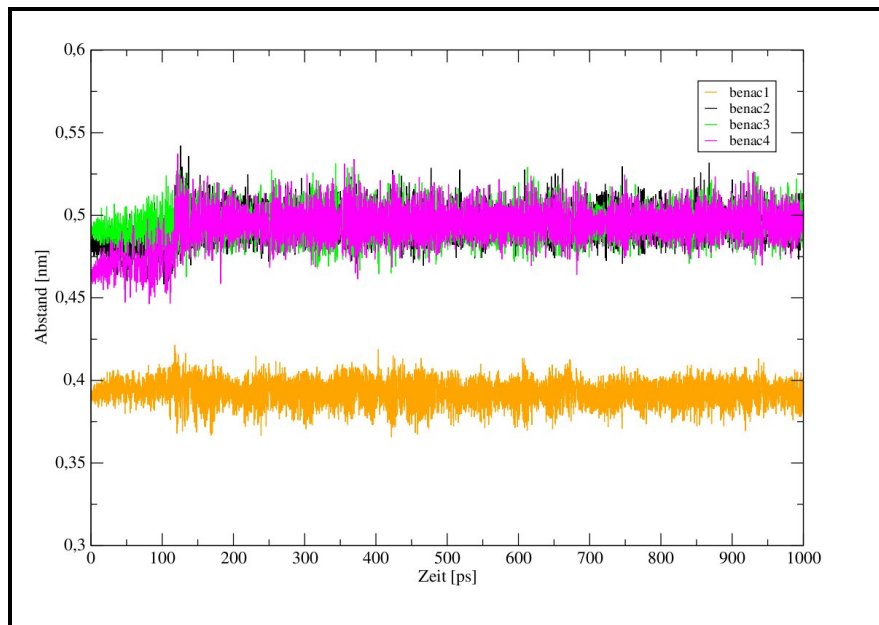


Abb. 4.52.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von $p10$ in $p1$ bei 10 K

4. Simulation kleiner Cluster

Betrachtet man jedoch auch für die Umlagerung von p10 in p1 die Änderung der Schwerpunktsabstände (Abb. 4.52), ist zu erkennen, dass diese Umlagerung nur eine geringe Veränderung der Struktur bewirkt. Es erfolgt ausschließlich eine Verschiebung eines Acetylen-Moleküls, was jedoch insgesamt zu wesentlich günstigeren Wechselwirkungen führt.

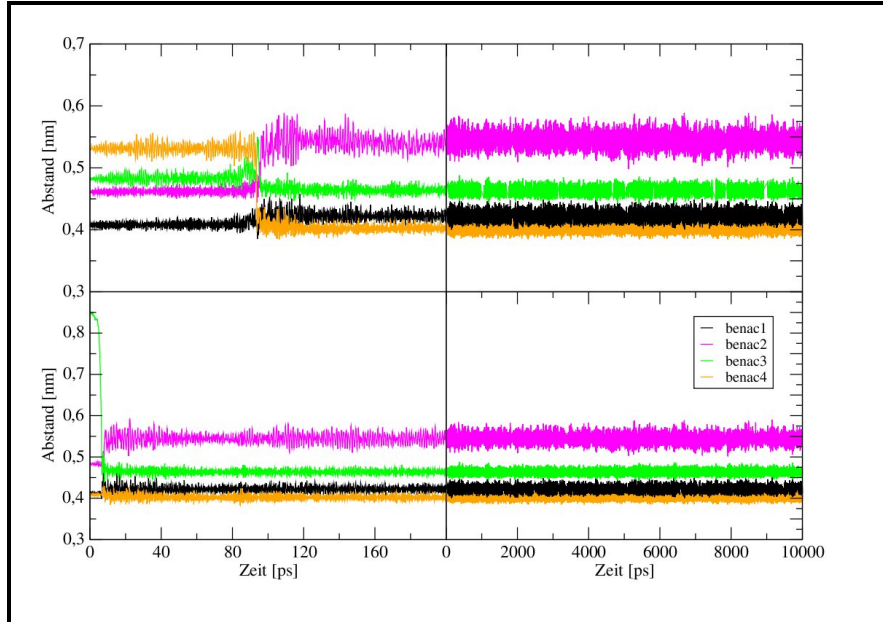


Abb. 4.53.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von p12 (oben, links) und p13 (unten, links) in p4 (rechts) bei 10 K

In der Abbildung 4.53 sind im oberen Teil die (Änderungen) der Schwerpunktsabstände der Strukturen p12 und p4 und im unteren Teil die (Änderungen) der Schwerpunktsabstände der Pentamere p13 und p4 dargestellt. Im Gegensatz zu den Darstellungen der potentiellen Energie ist hier eine eindeutige Zuordnung möglich. In beiden Fällen erfolgt die Umlagerung nicht in die energetisch günstigste p1-Struktur, da die entsprechenden Energiebarrieren bei 10 K nicht überwunden werden können. Betrachtet man die Geometrien p12 und p4 im Detail, ist zu erkennen, dass eine $BzAc_3$ -Teilstruktur im Zuge dieser Umlagerung erhalten bleibt, bzw. wiederhergestellt wird, was eine mögliche Erklärung für die geringe Energiebarriere bietet. Die Änderung der Schwerpunktsabstände im Verlauf der Umlagerung von p13 in p4 führt außer einer Verzerrung der $BzAc_3$ -Teilstruktur nur zu einer Wanderung des Acetylen-Moleküls, das in der Startstruktur nur Teil einer einzigen Wechselwirkung ist. Auch in diesem Fall erklärt die insgesamt relativ geringe Geometrieänderung die niedrige Energiebarriere.

In der Abbildung 4.54 sind die Änderungen der Schwerpunktsabstände für die Umlagerungen $p9 \rightarrow p3$ und $p11 \rightarrow p2$ dargestellt. Auch hier ist anhand der Schwerpunktsabstände eine eindeutige Zuordnung möglich.

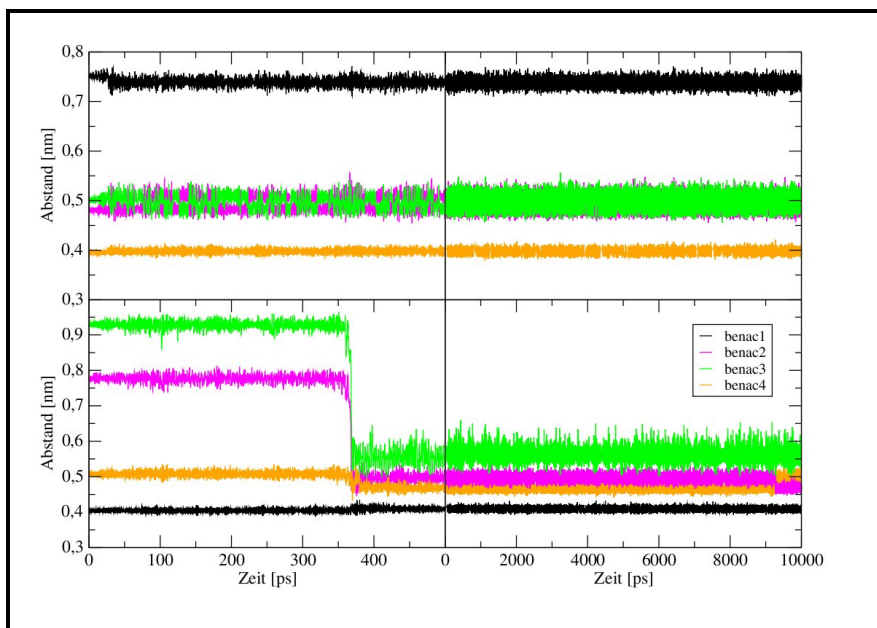


Abb. 4.54.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von p9 (oben, links) und p11 (unten, links) in p3 (oben, rechts) bzw. p2 (unten, rechts) bei 10 K

Auch das Pentamer p9 lagert sich bei dieser Temperatur nicht in die energetisch günstigste Struktur um. Die Betrachtung der Schwerpunktsabstände lässt jedoch erkennen, dass auch hier nur eine geringfügige Änderung der Geometrie vorliegt und eine günstige Teilstruktur erhalten bleibt. Bei der Umlagerung von p11 in p2 sind anhand der Darstellung der Schwerpunktsabstände gravierende Änderungen innerhalb der Struktur zu erkennen. Die Startgeometrie beinhaltet zwar eine begünstigte Ac_4 -Anordnung, die Struktur des Zielmoleküls ist jedoch kompakter und bietet zusätzliche Acetylen-Benzol-Kontakte. Anzumerken ist an dieser Stelle noch, dass gegen Ende der Simulationsdauer ein Austausch zwischen zwei Acetylen-Molekülen stattfindet.

Alle anderen Strukturen bleiben bei einer Simulationstemperatur von 10 K stabil. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K finden weitere Umlagerungen statt: $p7 \rightarrow p4$, $p5 \rightarrow p4$, $p6 \rightarrow p4$ und $p3 \rightarrow p1$. Die Strukturen p2, p4 und p8 bleiben bei 30 K stabil.

Da für die Umlagerungen der Strukturen p7, p6, p5 und p3 eine Zuordnung anhand der Zeitabhängigkeit der potentiellen Energie möglich ist, wird an dieser Stelle auf eine graphische Darstellung der Änderungen der Schwerpunktsabstände verzichtet. In Abbildung 4.55 ist der zeitliche Verlauf der potentiellen Energie für die bei 30 K stattfindenden Umlagerungen wiedergegeben: im oberen Teil für die Umlagerung von p7 in p4, im mitt-

4. Simulation kleiner Cluster

leren Teil für die Umlagerungen p5 in p4 und p6 in p4 und im unteren Teil für $p3 \rightarrow p1$. Auch bei einer Temperatur von 30 K sind also noch Umlagerungen in andere Strukturen als p1 begünstigt.

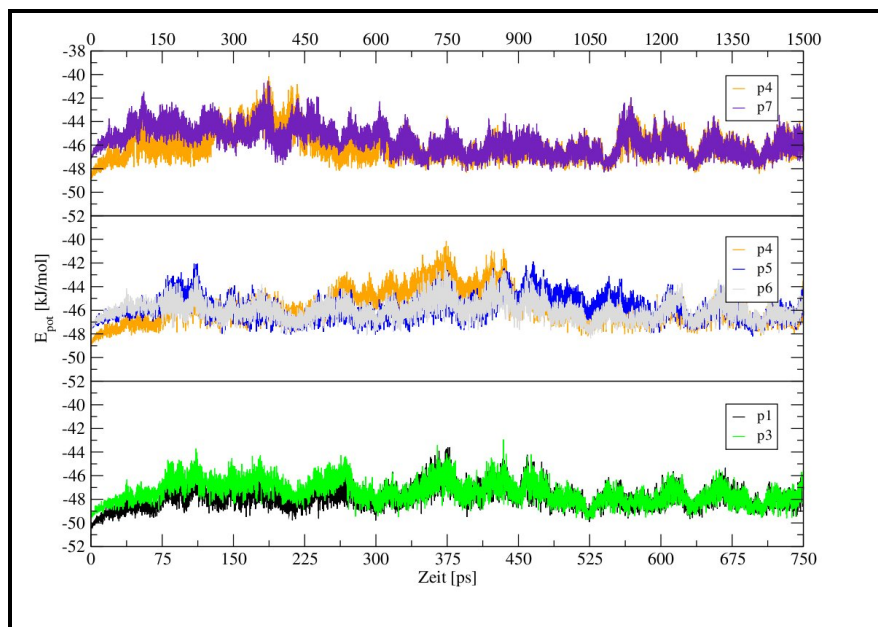


Abb. 4.55.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für p7 und p4 (oben), p5, p6 und p4 (Mitte) und p3 und p1 (unten) bei 30 K

Vergleicht man die Strukturen p7, p4 und p1 ist zu erkennen, dass eine Umlagerung der p7- in die p1-Geometrie eine weiter reichende Umstrukturierung der Wechselwirkungen erfordern würde als eine Umlagerung von p7 in p4. Es wäre ein Aufbrechen der zweiten begünstigten $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkung erforderlich, um zu der entsprechenden Zielstruktur zu gelangen, wozu eine größere Energiemenge aufgebracht werden müsste. Ähnliches ist bezüglich der Umlagerungen von p5 und p6 zu beobachten. Beide Geometrien beinhalten begünstigte Teilstrukturen: eine verzerrte TT1-Trimer-Struktur (Abb. 4.3.2) und jeweils zwei T-förmige Acetylen-Dimer-Geometrien. In beiden Fällen erfordert eine Umlagerung in p4 im Gegensatz zu einer Umlagerung in p1 nur eine Verzerrung der beiden $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkungen. Auch im Fall der Umlagerung von p3 in p1 erfordert der Vorgang ausschließlich eine Verzerrung der begünstigten $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ - bzw. der $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Acetylen})$ -Wechselwirkungen. Die weiterhin bei 30 K stabilen Geometrien p2 und p8 beinhalten jeweils stark begünstigte Teilstrukturen. In beiden Fällen liegen eine cyclische Ac_3 -Struktur und ein T-förmiges Acetylen-Benzol-Dimer vor.

Auch für eine Zuordnung der bei 50 K erfolgenden Umlagerungen der Strukturen p2, p4 und p8 ist eine Zuordnung anhand der Zeitabhängigkeit der potentiellen Energie möglich.

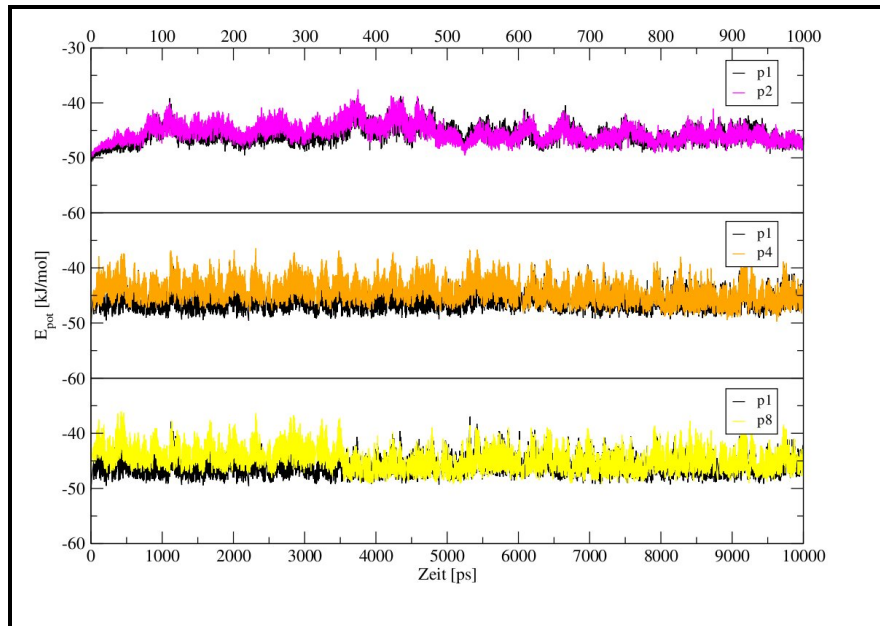


Abb. 4.56.: Ausschnitt aus E_{pot} vs t für $p2$ und $p1$ (oben), $p4$ und $p1$ (Mitte) und $p8$ und $p1$ (unten) bei 50 K

In der Abbildung 4.56 sind die potentiellen Energien in Abhängigkeit von der Zeit für die Umlagerungen $p2 \rightarrow p1$, $p4 \rightarrow p1$ und $p8 \rightarrow p1$ wiedergegeben. Bei einer Temperatur von 50 K können demzufolge alle Energiebarrieren, die die energetisch ungünstigeren Strukturen von der absoluten Minimumstruktur trennen, überwunden werden, auch wenn in einigen Fällen günstige Teilstrukturen im Zuge der Umlagerung aufgebrochen werden müssen.

In Abbildung 4.57 sind die Umlagerungen zusammen mit den Angaben der entsprechenden Simulationstemperaturen zusammengefasst. Bei einer Temperatur von 10 K ist nur ausgehend von der Struktur $p10$ eine Umlagerung in die $p1$ -Struktur begünstigt. Die anderen bei 10 K ablaufenden Umlagerungen erfolgen ausgehend von den Strukturen, die die niedrigsten Beträge der potentiellen Energie aufweisen. Im Zuge dieser Umlagerungen bleiben jedoch energetisch begünstigte Teilstrukturen erhalten. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 30 K sind außer $p1$ noch $p2$, $p4$ und $p8$ stabil, da sie jeweils stark begünstigte Teilstrukturen in ihrem Aufbau enthalten. Wird die Simulationstemperatur auf 50 K erhöht, können auch die Energiebarrieren zwischen diesen Strukturen und der absoluten Minimumstruktur $p1$ überwunden werden.

Die Pentamere der Zusammensetzung $BzAc_4$ zeigen somit Umlagerungen in Strukturen, deren Auftreten die Begünstigung von Teilstrukturen belegt. Es wäre damit zu erwarten, dass mit zunehmender Clustergröße weitere Strukturen auch oberhalb von 10 K stabil sind, deren Energien oberhalb des energetisch Minimums liegen.

4. Simulation kleiner Cluster

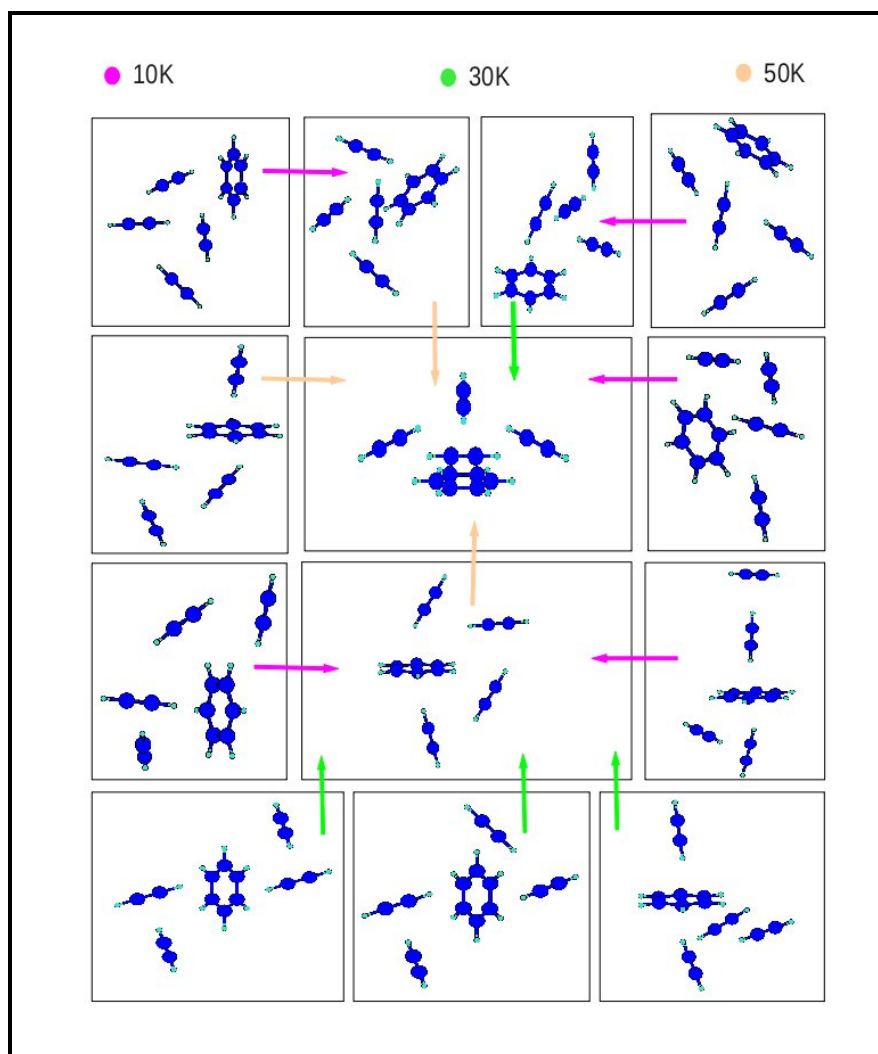
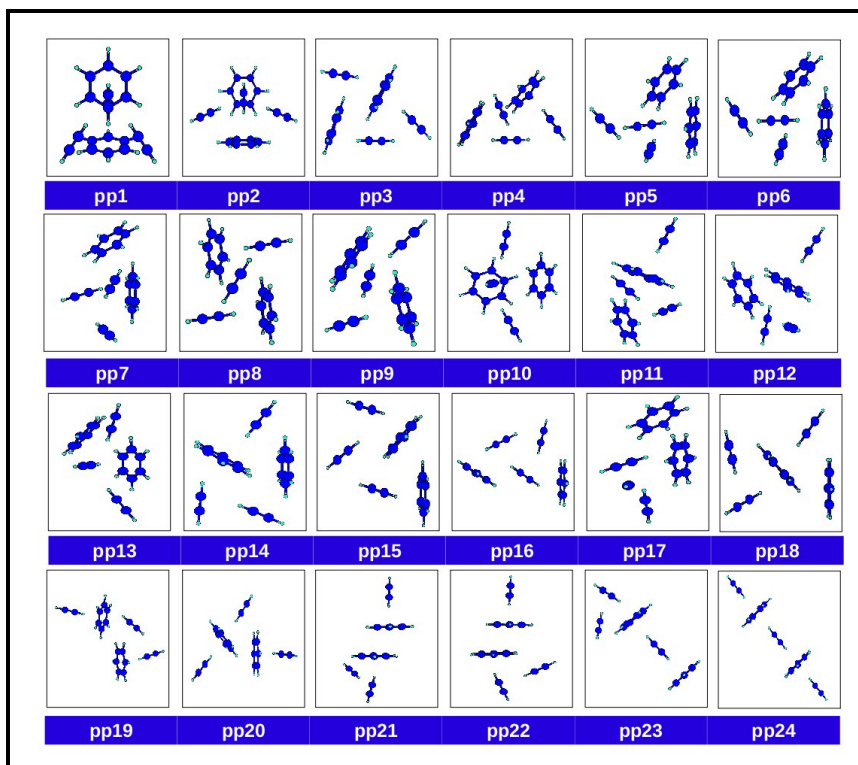


Abb. 4.57.: Umlagerungen der $BzAc_4$ -Strukturen

4.3.4.2. Bz_2Ac_3

Aufgrund des vorliegenden Potentials [11] wurden 24 verschiedene Geometrien der Zusammensetzung Bz_2Ac_3 gefunden, die einem stationären Punkt auf der Energiefläche entsprechen. Die einzelnen Strukturen sind in Abbildung 4.58 wiedergegeben. Wie im Falle der anderen Clusterstrukturen wurde auch hier vor der Durchführung der Simulationen eine Energieminimierung durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.12.

Abb. 4.58.: Pentamerstartstrukturen: Bz_2Ac_3 : pp1 bis pp24Tab. 4.12.: E_{pot} der Strukturen Bz_2Ac_3 vor und nach der Energieminimierung

	pp1	pp2	pp3	pp4	pp5	pp6
$E_{\text{pot,vor}}$	-57.980	-57.426	-56.507	-56.208	-55.880	-55.807
$E_{\text{pot,nach}}$	-57.980	-57.426	-56.507	-56.208	-55.880	-55.807
	pp7	pp8	pp9	pp10	pp11	pp12
$E_{\text{pot,vor}}$	-55.686	-55.476	-55.126	-55.902	-54.800	-54.600
$E_{\text{pot,nach}}$	-55.686	-55.476	-55.126	-55.902	-54.800	-54.600
	pp13	pp14	pp15	pp16	pp17	pp18
$E_{\text{pot,vor}}$	-54.493	-54.021	-53.926	-52.214	-52.191	-51.776
$E_{\text{pot,nach}}$	-54.493	-54.021	-53.926	-53.214	-52.191	-51.776
	pp19	pp20	pp21	pp22	pp23	pp24
$E_{\text{pot,vor}}$	-51.801	-51.202	-47.613	-47.305	-46.525	-45.421
$E_{\text{pot,nach}}$	-51.801	-51.202	-47.613	-47.305	-46.525	-45.420

4. Simulation kleiner Cluster

Eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Umlagerungen aufgrund der potentiellen Energien erwies sich hier als nicht mehr möglich. Aus diesem Grunde wurde in jedem Fall auf die Analyse anhand der Schwerpunktsabstände zurückgegriffen. Wie aus den Graphen für die Vorgänge bei 30 K und 50 K später zu erkennen sein wird, erfolgen im Verlauf der Simulationen bei diesen Temperaturen Umlagerungen, deren Zielstrukturen auf der gegebenen Zeitskala nicht als stabil anzusehen sind. In diesen Fällen liegen also Gleichgewichte zwischen verschiedenen Strukturen vor. Ungeachtet dieser Instabilität wird auch im Weiteren die Formulierung "Umlagerung" verwendet und nicht in jedem Fall eindeutig auf die Instabilität hingewiesen werden. Weiterhin werden in den Darstellungen der Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände aus Gründen der Übersichtlichkeit, nicht die Graphen aller in einem Molekül vorliegenden Schwerpunktsabstände wiedergegeben. Es erfolgt jeweils nur eine Darstellung der besonders charakteristischen Verläufe, die in den entsprechenden Fällen eine Zuordnung ermöglichen.

Bei einer Simulationstemperatur von 10 K sind folgende Umlagerungen zu beobachten: $pp13 \rightarrow pp7$, $pp17 \rightarrow pp7$, $pp18 \rightarrow pp14$, $p21 \rightarrow pp11$ und $pp22 \rightarrow pp11$. In den Abbildungen 4.59 bis 4.63 sind jeweils die charakteristischen Änderungen der Schwerpunktsabstände der Startcluster und die entsprechenden Schwerpunktsabstände der Zielgeometrien wiedergegeben. Auffällig ist hier, dass sich keine der energetisch weniger günstigen Strukturen bei dieser Temperatur in die Minimumstruktur umlagert.

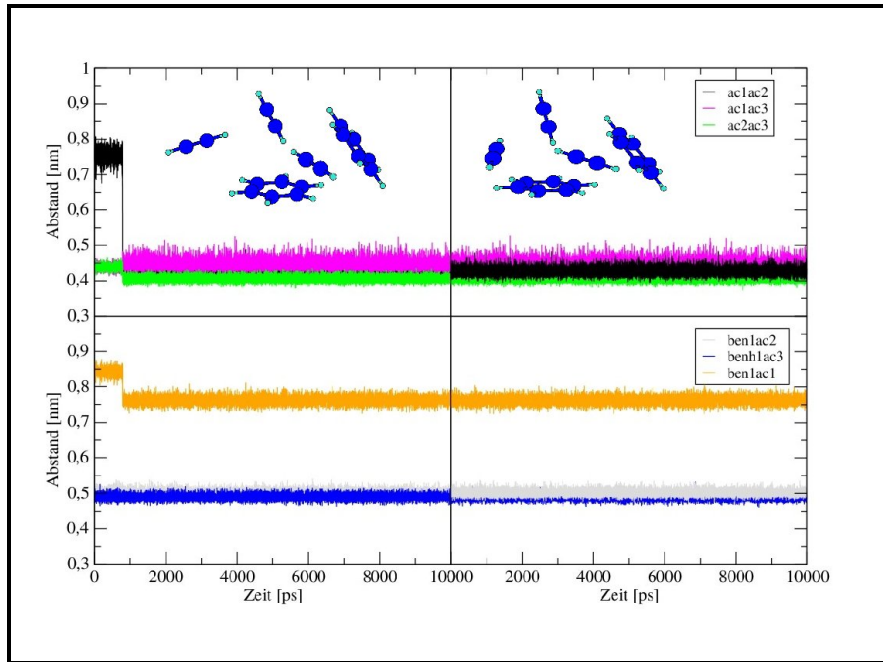


Abb. 4.59.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur $pp13$ (links) in $pp7$ (rechts) bei 10 K

Anhand der Änderungen der in Abbildung 4.59 wiedergegebenen Schwerpunktsabstände kann die Zielstruktur der Umlagerung von pp13 eindeutig belegt werden. Die Struktur pp13 ist bei weitem nicht die energetisch günstigste Anordnung. Die wesentliche Änderung der Struktur besteht in einer Verschiebung eines Acetylen-Moleküls. Betrachtet man, wie in Abbildung 4.59 eingefügt, Start- und Zielstruktur nebeneinander, ist ersichtlich, dass durch die vorliegende Umlagerung keine komplette Umstrukturierung der Geometrie und damit ein Aufbrechen der vorhandenen Wechselwirkungen zu beobachten ist. Es erfolgt nur eine geringfügige Verschiebung der Moleküle gegeneinander, was die geringe aufzubringende Energie erklärt.

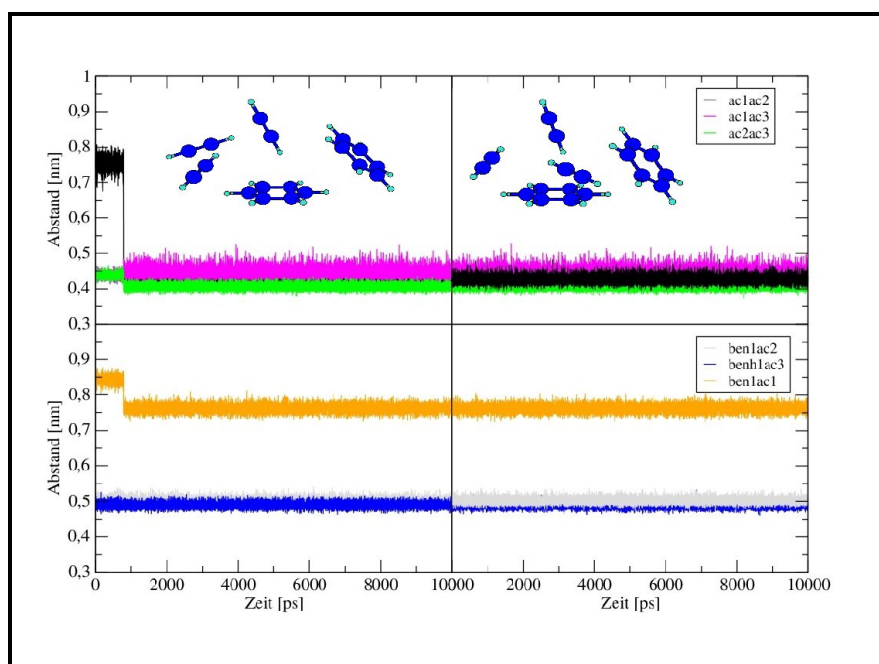


Abb. 4.60.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp17 (links) in pp7 (rechts) bei 10 K

Auch die Zielgeometrie der Umlagerung der pp17-Struktur ist eindeutig zu identifizieren (Abb. 4.60). Wie besonders aus dem oberen Teil des Diagramms und auch aus der Gegenüberstellung der beiden Strukturen zu ersehen, erfolgt auch in diesem Fall nur eine Verschiebung der Moleküle gegeneinander, wobei eine Teilstruktur nahezu erhalten bleibt. Die Darstellung der mit ben1ac1, ben1ac2 und ben1ac3 bezeichneten intermolekularen Abstände zeigt, dass die Abstände zwischen einem der beiden Benzolmoleküle und den drei Acetylen-Molekülen im Zuge der Umlagerung fast unverändert bleiben.

Die Abbildung 4.61 zeigt die Zuordnung der Umlagerung des Pentamers pp18. Auch hier ist sowohl aus den mit ben1ac1, ben1ac2 und ben1ac3 bezeichneten Schwerpunktsabständen zu erkennen, dass eine Teilstruktur des vorliegenden Clusters, die zwei ver-

4. Simulation kleiner Cluster

zerzte CH(Acetylen) $\cdots \pi$ (Benzol)-Kontakte enthält, im Verlauf dieser Umlagerung nahezu unverändert bleibt. Es erfolgt eine Wanderung eines Acetylen-Moleküls. Weiterhin ist festzustellen, dass die Bz_2Ac_2 Teilstruktur einer verzerrten Geometrie der tt7-Struktur (Absch. 4.3.3.2) entspricht.

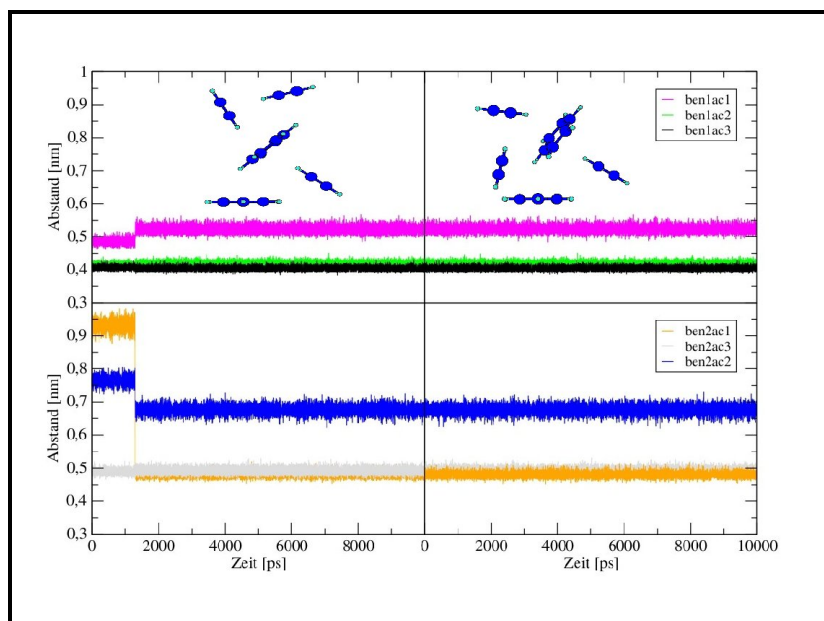


Abb. 4.61.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp18 (links) in pp14 (rechts) bei 10 K

pp21 und p22 gehören zu den energetisch ungünstigsten Anordnungen (Tab. 4.12) und weisen gemeinsame Strukturelemente auf. Aufgrund ihrer geringen Kompaktheit weisen sie eine geringere Anzahl von Wechselwirkungen auf. Eine Zuordnung der Zielstruktur ist jedoch anhand der Schwerpunktsabstände möglich (Abb. 4.62, 4.63). In beiden Fällen ist zu beobachten, dass Benzol-Acetylen-Teilstrukturen (Dimere), die eine (verzerrte) T-förmige Geometrie aufweisen, erhalten bleiben. Während der Umlagerung erfolgt eine Verschiebung dieser beiden Dimerteilstrukturen gegeneinander und eine Neuordnung des dritten Acetylen-Moleküls. Da diese Umlagerung bereits bei 10 K zu beobachten ist, kann man schlussfolgern, dass auch in diesen beiden Fällen nur eine geringe Energiebarriere die Start- und die Zielstruktur voneinander trennt.

Wie aus Tabelle 4.12 ersichtlich weisen die beiden Strukturen pp23 und pp24 noch geringere Beträge für die potentielle Energie auf. Es wäre also eine erhöhte Instabilität zu erwarten. Dennoch sind in beiden Fällen bei 10 K keine Umlagerungen zu beobachten. Beide Geometrien beinhalten mehrere verknüpfte, nicht verzerrte T-förmige Acetylen-Benzol-Dimerstrukturen. Zur Umlagerung in energetisch günstigere Gesamtstrukturen ist ein Aufbrechen dieser Anordnungen erforderlich. Die während dieses Vorgangs zu überwindende Energiebarriere ist zu hoch, um bei 10 K überschritten werden zu können.

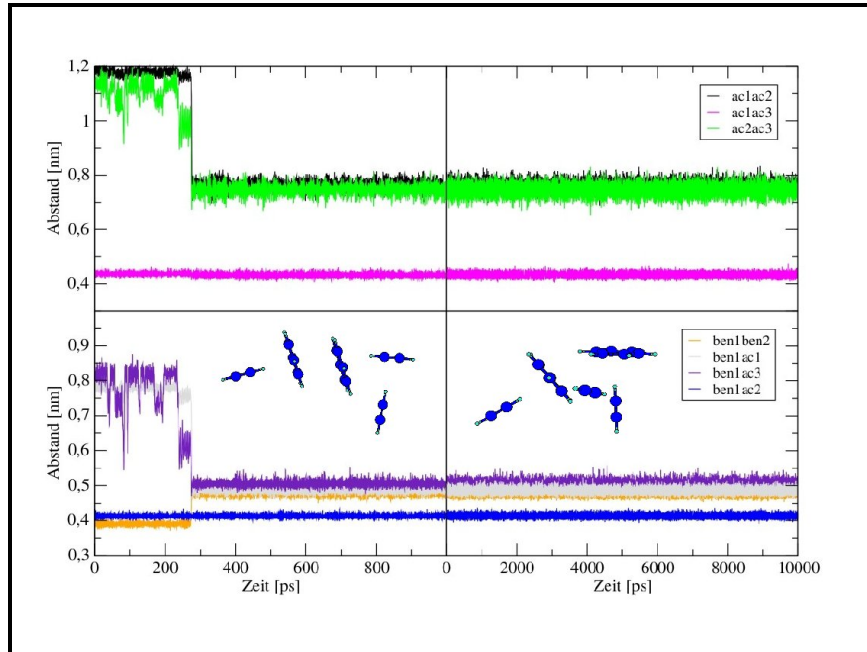


Abb. 4.62.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp21 (links) in pp11 (rechts) bei 10 K

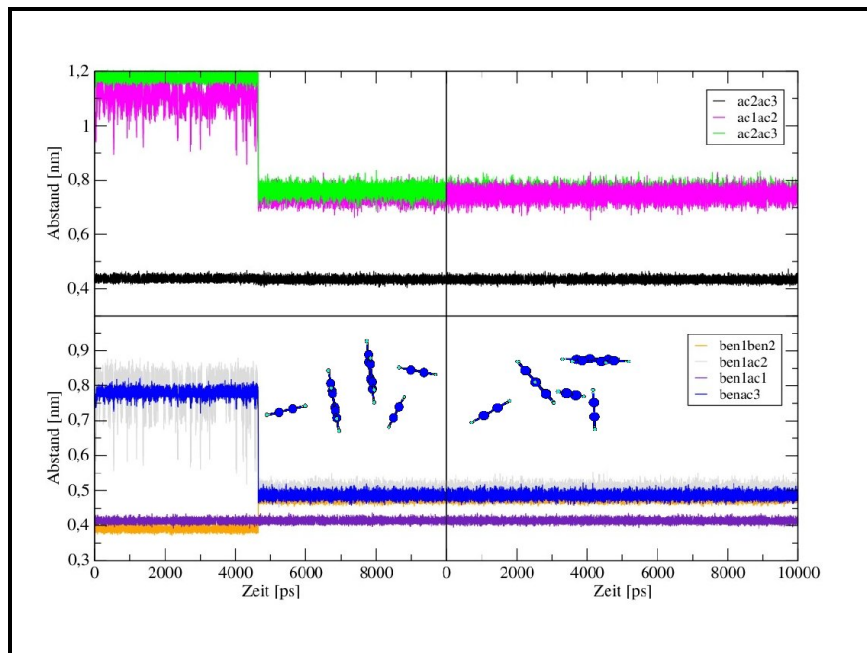


Abb. 4.63.: d_{SP} vs t für die Umlagerung der Pentamerstartstruktur pp22 (links) in pp11 (rechts) bei 10 K

4. Simulation kleiner Cluster

Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 30 K erfolgen weitere Umlagerungen, wobei die Produkte einiger dieser Vorgänge auf der vorliegenden Zeitskala nicht als stabil anzusehen sind. In einigen, als solche gekennzeichneten, Fällen wurde die Auswertung anhand einer Simulation über eine doppelte Zeitspanne vorgenommen. In den anderen Fällen wurde eine solche Simulation zwar durchgeführt, jedoch, da sie keine neuen Erkenntnisse liefern konnte, hier nicht präsentiert. Trotzdem wird, so weit möglich, eine entsprechende Zuordnung vorgenommen. Der Vergleich mit den Schwerpunktsabständen der Zielstrukturen erfolgt aufgrund der geringeren Schwankungen bei niedrigeren Temperaturen immer mit den Darstellungen der Schwerpunktsabstände der Zielstruktur bei 10 K. Die Strukturen pp1, pp2, pp3, pp4, pp5, pp6, pp11, pp12, pp19 und auch pp24 bleiben bei 30 K stabil.

Besonders hervorzuheben ist hier die Stabilität der Strukturen pp19 und pp24. Beide weisen einen vergleichsweise geringen Betrag der potentiellen Energie auf; pp24 stellt dabei die Struktur mit dem geringsten Betrag aller hier untersuchten 24 Aggregate dar. Die pp24-Geometrie weist jedoch ebenso wie tt9 (Absch. 4.3.3.2) als einzige der hier berechneten Clusterstrukturen dieser Stöchiometrie die der Kristallstruktur entsprechende Struktureinheit auf. Die Struktur pp19 weist nicht die lineare Acetylen-Benzol-Verknüpfung der Kristallstruktur auf, sondern - wenn auch in verzerrter Form - zwei kleinere parallele Anordnungen dieser Art. In beiden Fällen deutet die Stabilität dieser Strukturen wieder auf die Bevorzugung der in der Kristallstruktur enthaltenen Anordnung hin. Trotz des vergleichsweise geringen Betrags der potentiellen Energie können die jeweiligen Energiebarrieren, die diese Strukturen von "tieferen Tälern" auf der Energiehyperfläche trennen, bei einer Temperatur von 30 K nicht überwunden werden.

Weiterhin ist anzumerken, dass die beiden Strukturen pp5 und pp6 mit den hier verwendeten Methoden nicht voneinander zu unterscheiden sind. Die einzige Möglichkeit zu einer Unterscheidung beruht auf einer optischen Bewertung der jeweiligen Zielmoleküle, da ein Benzolmolekül eine andere Orientierung besitzt. Außerdem ist im Fall dieser beiden Geometrien zu beobachten, dass sie nicht über den gesamten Simulationszeitraum stabil bleiben. Führt man jedoch eine Simulation über eine Zeitspanne von 20000 ps durch, ist zu erkennen, dass sie unter vorübergehendem Austausch der verschiedenen Acetylen-Moleküle wieder zur Ausgangsgeometrie zurückkehren. Auf eine graphische Darstellung dieser Beobachtung wurde an dieser Stelle verzichtet.

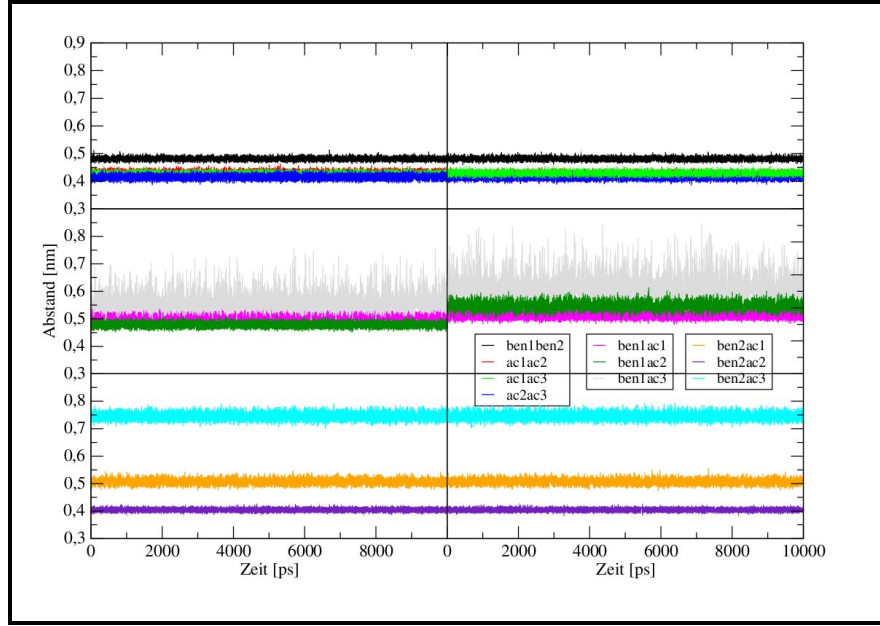


Abb. 4.64.: d_{SP} vs t für die Pentamerstartstrukturen *pp5* (links) und *pp6* (rechts)

In der Abbildung 4.65 sind die Änderungen charakteristischer Schwerpunktsabstände innerhalb des Clusters *pp7* (links) im Vergleich zu den entsprechenden Schwerpunktsabständen innerhalb der Strukturen *pp5* (oben) und *pp6* (unten) wiedergegeben. In diesem Fall wurde eine Simulation über 20000 ps statt 10000 ps zur Auswertung herangezogen. Wie bereits dargelegt ist eine Unterscheidung der beiden Strukturen *pp5* und *pp6* anhand der Schwerpunktsabstände nicht möglich. Da jedoch in vielen Fällen bei einer Umlagerung in eine Struktur, die nicht der Minimumstruktur entspricht, nur eine Umlagerung eines Teils der Anordnung erfolgt, lässt sich hier aufgrund der Orientierung der beiden Benzolmoleküle zueinander eher auf *pp6* als *pp5* als Zielstruktur schließen. Eine Unterscheidung der Orientierung dieser Benzolmoleküle zueinander ist mit Hilfe der Schwerpunktsabstände nicht möglich, da diese in beiden Anordnungen nahezu identisch sind. Die entscheidende Umorientierung innerhalb des Clusters erfolgt während der Umlagerung innerhalb der Ac_3 -Anordnung. Diese weist sowohl in der Struktur *pp5* als auch *pp6* die begünstigte (hier leicht verzerrte) cyclische Geometrie auf.

Die folgende Abbildung (4.66) gibt die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände in der *pp10*-Struktur (links) im Vergleich zu den Schwerpunktsabständen der Strukturen *pp5* (oben) und *pp6* (unten) wieder. Auch in diesem Fall erfolgt keine komplette Umlagerung der Struktur, sondern nur eine Umorientierung der Acetylen-Moleküle zueinander, unter Ausbildung einer verzerrten cyclischen Geometrie. Eine Aussage darüber, ob es sich bei der Zielstruktur um *pp5* oder *pp6* handelt, kann hier nicht getroffen werden.

4. Simulation kleiner Cluster

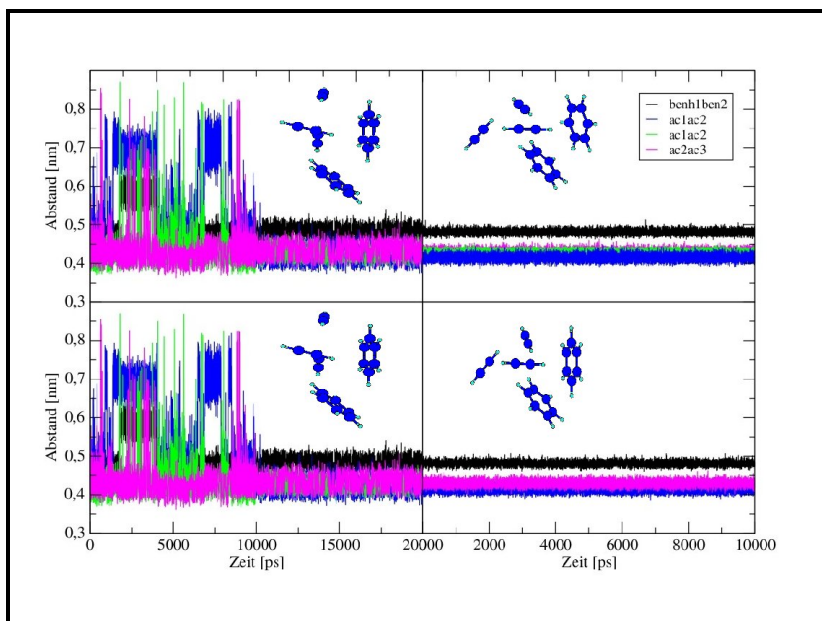


Abb. 4.65.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp7 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K

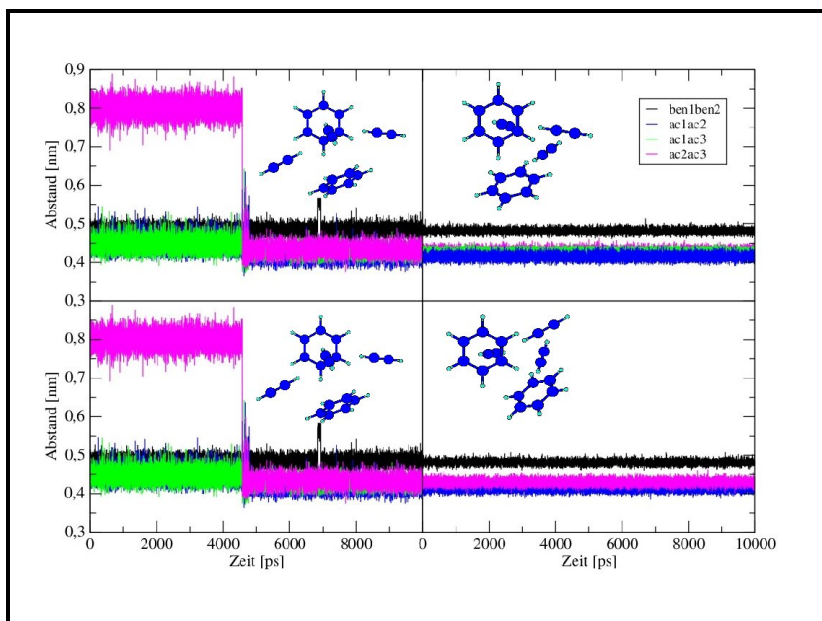


Abb. 4.66.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp10 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K

Analog zu der Darstellung in Abbildung 4.66 ist in Abbildung 4.67 die Umlagerung der Struktur pp15 wiedergegeben. Auch in diesem Fall beruht die Umlagerung im Wesentlichen auf einer Umorientierung der drei Acetylenmoleküle in eine cyclische Geometrie. Anhand der Orientierung der Benzolmoleküle zueinander kann hier eher auf pp6 als Zielstruktur geschlossen werden.

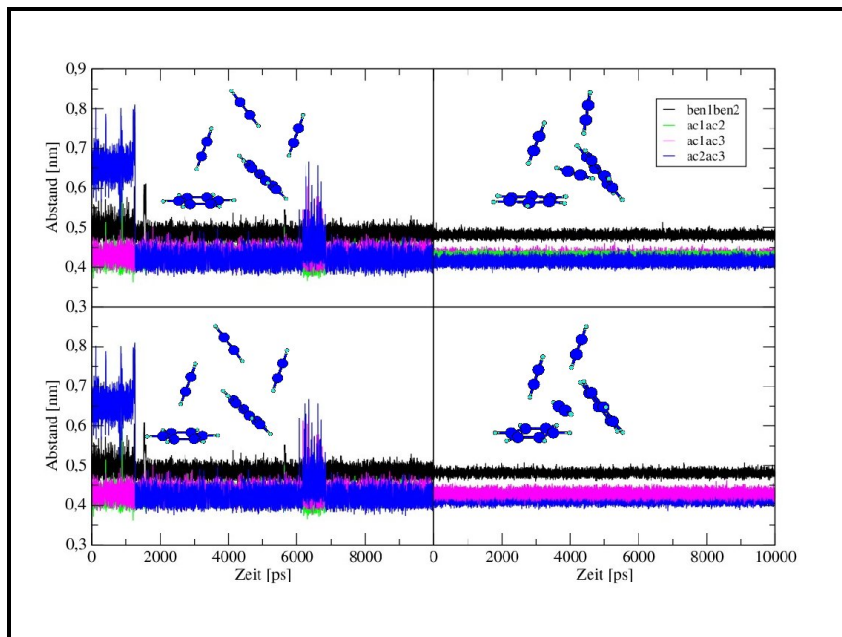


Abb. 4.67.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp15 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K

Aus der Abbildung 4.68 ist zu erkennen, dass die Umlagerung der Struktur pp17 ebenfalls in Richtung pp5 bzw. pp6 erfolgt. Auch hier lagert sich die Acetylen-Teilstruktur um. Wie aus der Zeitabhängigkeit während der ersten 2000 ps zu ersehen, erfolgt die Umlagerung in diesem Fall jedoch nicht auf direkten Weg. In diesem Bereich liegt eine starke Aufweitung einiger Schwerpunktsabstände vor, woraufhin eine Neuordnung erfolgt. Obwohl dieser Vorgang stärkere strukturelle Veränderungen beinhaltet, erfordert er keine wesentlich höhere Energiezufuhr als die im Vorangegangenen beschriebenen Umlagerungen.

Die Umlagerungen von pp22 und pp23 (Abb. 4.69 und 4.70) beinhalten das Aufbrechen begünstigter Teilstrukturen (T-förmiges Benzol-Acetylen-Dimer und cyclische $BzAc_2$ -Anordnung). Wie aus der ersten Hälfte der Darstellung der Zeitabhängigkeit im Fall der Struktur pp22 zu erkennen, erfolgt dieser Vorgang in mehreren Teilschritten, die unter anderem mehrere Umorientierungen der Benzol-Benzol-Anordnung enthalten. Trotzdem erfolgen beide Vorgänge bereits bei einer Simulationstemperatur von 30 K.

4. Simulation kleiner Cluster

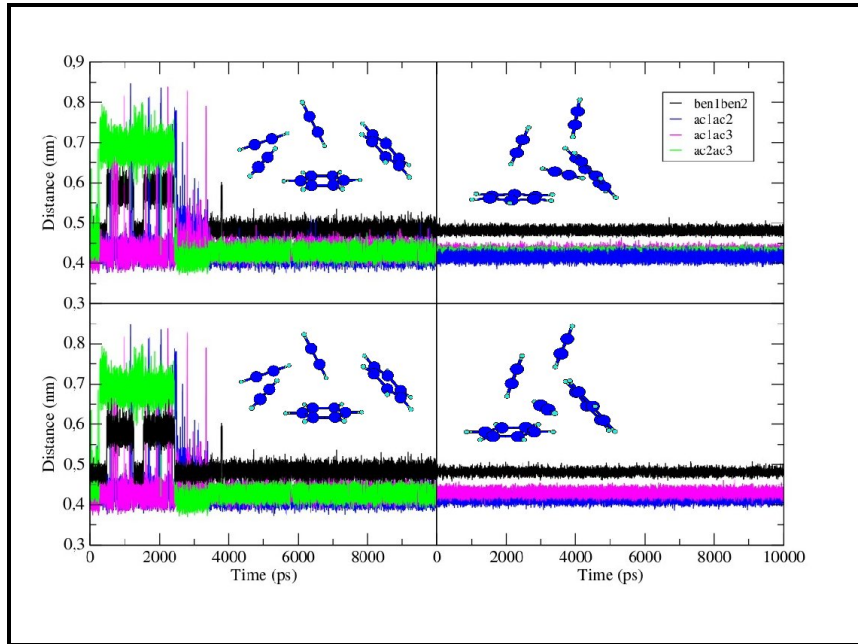


Abb. 4.68.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von $pp17$ (links) in $pp5$ (rechts, oben) bzw. $pp6$ (rechts, unten) bei 30 K

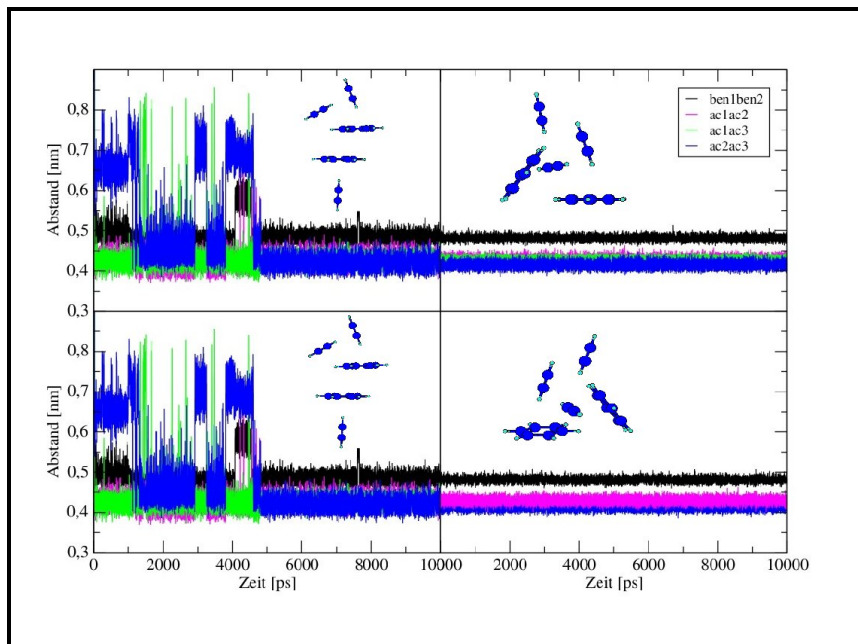


Abb. 4.69.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von $pp22$ (links) in $pp5$ (rechts, oben) bzw. $pp6$ (rechts, unten) bei 30 K

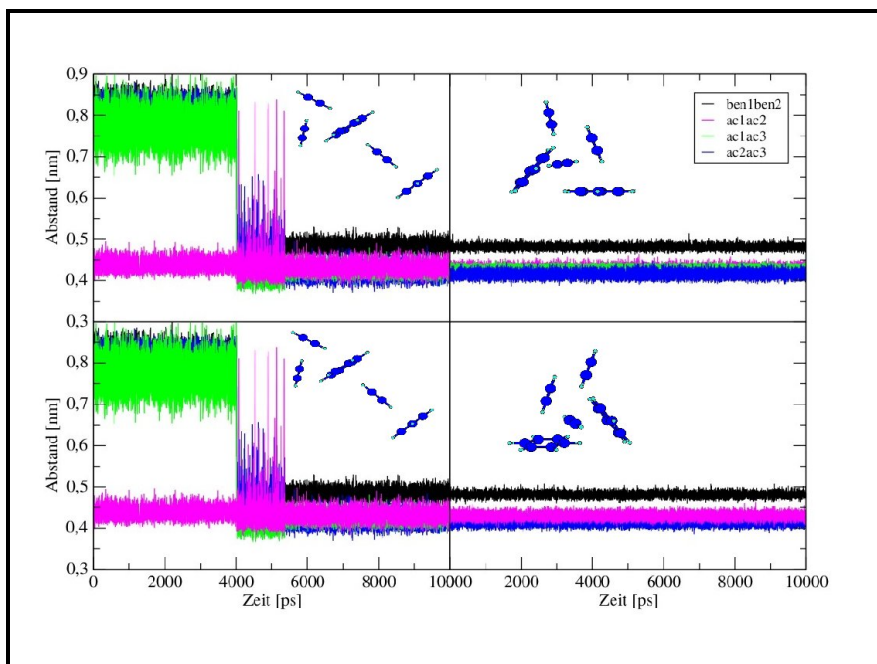


Abb. 4.70.: d_{SP} vs t für Umlagerung von pp23 (links) in pp5 (rechts, oben) bzw. pp6 (rechts, unten) bei 30 K

Weitere identifizierbare Umlagerungen erfolgen ausgehend von den Strukturen pp18 (\rightarrow 12), pp20 (\rightarrow pp19) und pp21. Die Umlagerung von pp21 bei 30 K entspricht dem Vorgang bei einer Simulationstemperatur von 10 K. Die Darstellung der Umlagerungen von pp18 und pp20 erfolgt in Abbildung 4.71.

Die Zielstrukturen beider Umlagerungsvorgänge sind nicht stark energetisch begünstigt (Tab. 4.12). In beiden Fällen bleiben jedoch energetisch bevorzugte Teilstrukturen erhalten. Sowohl pp18 als auch pp12 enthalten eine verzerrte TT1- und eine verzerrte cyclische Trimerstruktur (Abb. 4.36). Weiterhin ist eine Teilstruktur zu erkennen, die dem Aufbau von tt7 entspricht (Abb. 4.12). Durch die Verschiebung des Acetylenmoleküls resultieren insgesamt mehr individuelle Kontakte pro Molekül.

Auch die beiden Geometrien pp20 und pp19 weisen Gemeinsamkeiten auf. In beiden ist eine verzerrte TT1-Geometrie (Abb. 4.36) und zusätzlich eine verzerrte T-Geometrie (Abb. 4.36) zu erkennen. Im Zuge der Umlagerung bildet sich zusätzlich eine cyclische $BzAc_2$ Anordnung.

4. Simulation kleiner Cluster

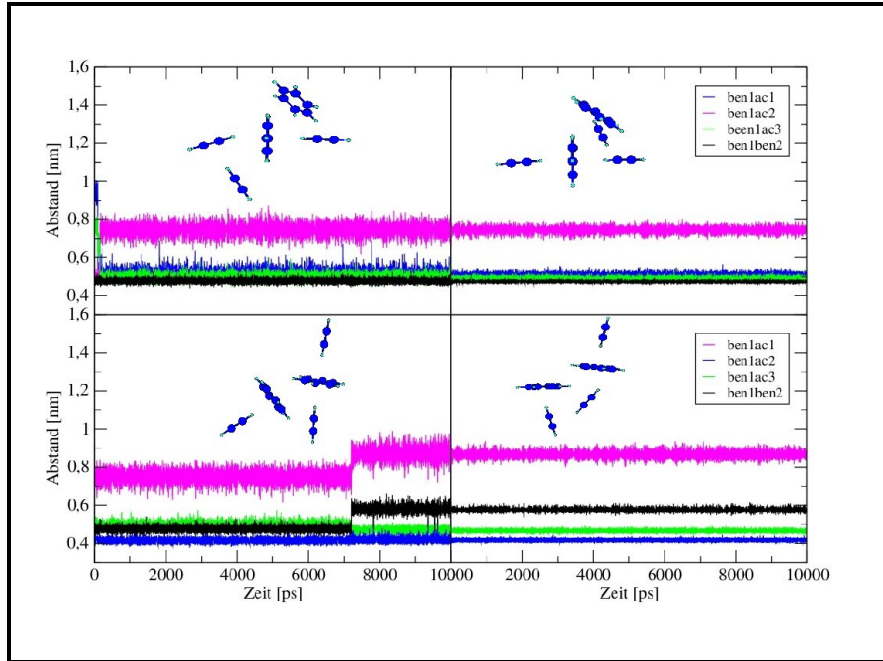


Abb. 4.71.: d_{SP} vs t für die Umlagerung von pp18 (links, oben) in pp12 (rechts, oben) und pp20 (links, unten) in pp19 (rechts, unten) bei 30 K

Die verbleibenden Geometrien pp8, pp9, pp13, pp14 und pp16 sind zwar bei einer Temperatur von 30 K nicht stabil; in allen fünf Fällen erfolgt jedoch keine Umlagerung in eine Zielstruktur, die hier als stabil anzusehen ist. In den folgenden Abbildungen (4.72, 4.73, 4.74, 4.75 und 4.76) ist jeweils der zeitliche Verlauf der Schwerpunktsabstände der Startstruktur in mehrere Abschnitte, die jeder für sich einer Zielstruktur zuzuordnen sind, unterteilt und es erfolgt ein Vergleich mit den Geometrien, die vorübergehend während der Simulation eingenommen werden.

Ausgehend von der Struktur pp8 sind im Verlauf der Simulation Geometrien zu beobachten, die große Gemeinsamkeiten mit denen von pp7, pp10 und zuletzt auch mit pp1 zeigen (Abb. 4.72). Wie der Vergleich der für die verschiedenen Geometrien charakteristischen Schwerpunktsabstände zeigt, bleiben bei diesen Umlagerungen jedoch keine begünstigten Teilstrukturen erhalten. Es erfolgt sowohl eine entscheidende Veränderung des Benzol-Benzol-Abstands, als auch eine Umstrukturierung der Ac_3 -Anordnung. Weder die pp10- noch die pp7-Anordnung selbst erweisen sich bei 30 K als stabil, was die hier gemachten Beobachtungen stützt.

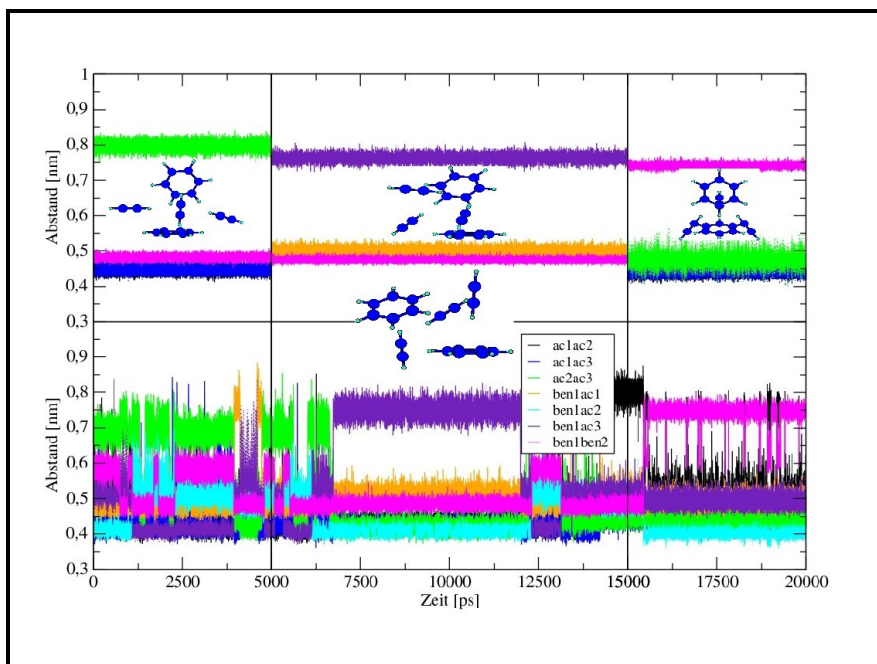


Abb. 4.72.: d_{SP} vs t von *pp8* (unten) im Vergleich zu *pp10* (links, oben), *pp7* (Mitte, oben) und *pp1* (rechts, oben) bei 30 K

Auch bei den im Folgenden betrachteten Simulationen sind vorübergehend Geometrien zu beobachten, die Übereinstimmung mit anderen Strukturen zeigen: im Fall von *pp9* sind Übereinstimmungen mit *pp5* bzw. *pp6* und *pp8* zu beobachten (Abb. 4.73); im Fall von *pp13* finden sich Übereinstimmungen mit *pp8* und *pp10* (Abb. 4.74). Sowohl *pp14* als auch *pp16* zeigen im Verlauf der Simulation Geometrien, die mit *pp5* bzw. *pp6* und *pp10* übereinstimmen (Abb. 4.75 und 4.76). In keinem dieser Fälle kann jedoch von einer stabilen Zielstruktur gesprochen werden. Auffällig ist hier, dass in allen Simulationen, die zu keiner stabilen Zielstruktur führen, die Geometrien von *pp5* bzw. *pp6* erscheinen, jedoch nicht stabil bleiben.

Wie aus den vorangegangenen Darlegungen zu ersehen, sind die Energiebarrieren zwischen vielen energetisch weniger günstigen Strukturen und *pp5* bzw. *pp6* und *pp10* niedrig genug, um bei 30 K überwunden zu werden. Es scheint jedoch eine so große Verwandtschaft zwischen diesen Strukturen zu bestehen, dass keine definitiv bevorzugt wird und ein Hin- und Her-Pendeln möglich ist.

4. Simulation kleiner Cluster

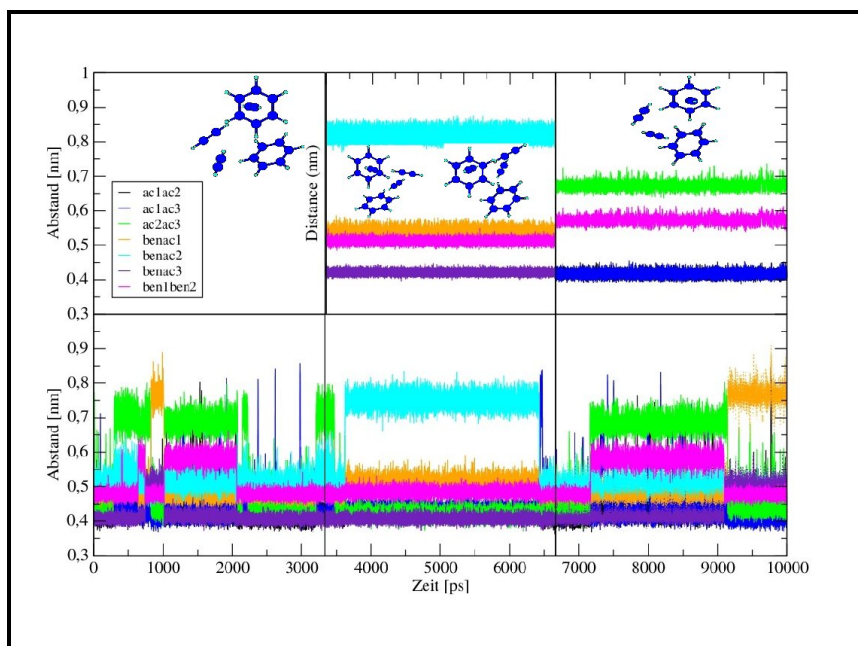


Abb. 4.73.: d_{SP} vs t von pp9 (unten) im Vergleich zu pp5/6 (Mitte, oben) und pp8 (rechts, oben) bei 30 K

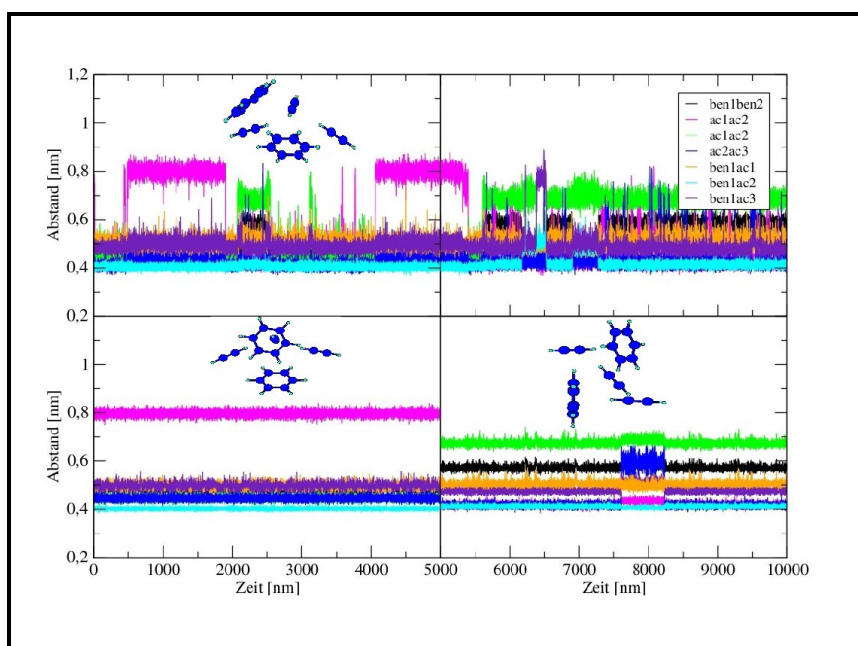


Abb. 4.74.: d_{SP} vs t von pp13 (oben) im Vergleich zu pp8 (links, unten) und pp10 (rechts, unten) bei 30 K

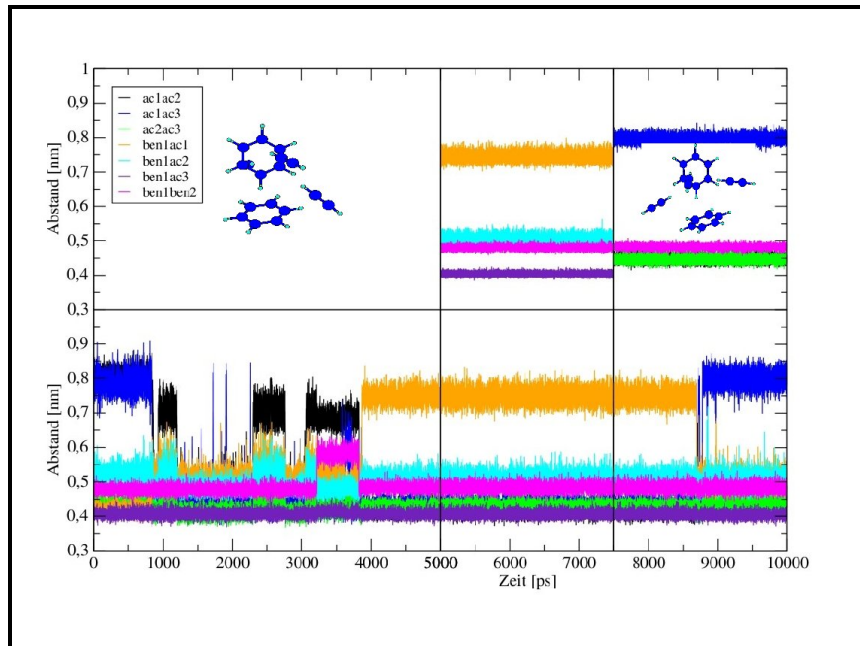


Abb. 4.75.: d_{SP} vs t von pp14 (unten) im Vergleich zu pp5/6 (oben, Mitte) und pp10 (oben, rechts) bei 30 K

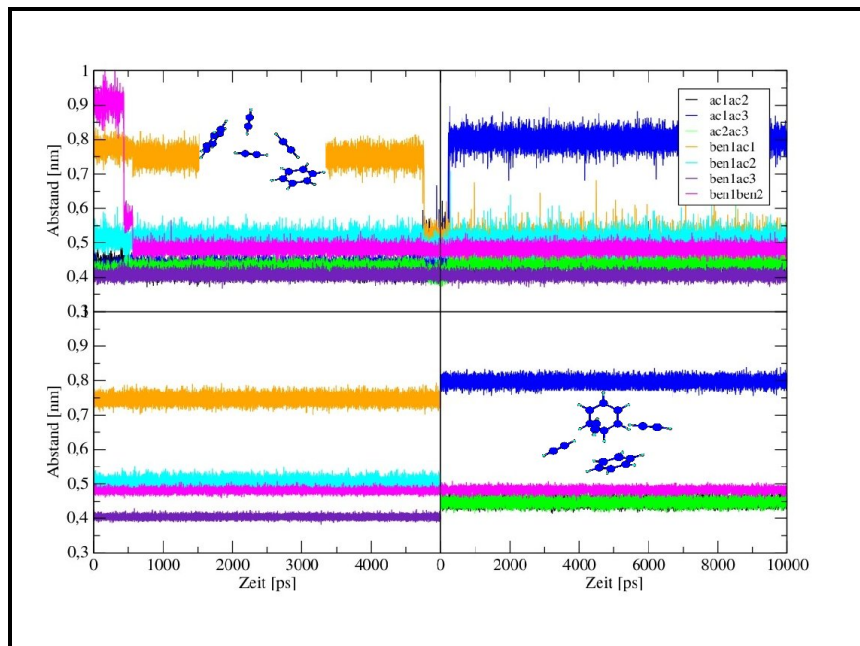


Abb. 4.76.: d_{SP} vs t von pp16 (oben) im Vergleich zu pp5/6 (unten, links) und pp10 (unten, rechts) bei 30 K

4. Simulation kleiner Cluster

Abgesehen von einigen Umlagerungen, die nur geringfügige Verschiebungen innerhalb der Strukturen erfordern, sind bei 30 K die Strukturen pp5 bzw. pp6 und pp10 stark bevorzugt. Es ist jedoch keine Umlagerung zu beobachten, die zu einer der energetisch günstigsten Geometrien pp1, pp2, pp3 oder pp4 führt. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Energiebarrieren, die diese Strukturen von den anderen trennen vergleichsweise hoch sind. Weiterhin ist hervorzuheben, dass die energetisch ungünstigste Struktur pp24 auch bei einer Temperatur von 30 K noch stabil ist. Wie bereits dargelegt beinhaltet diese Anordnung eine kettenförmige Verknüpfung von T-förmigen Acetylen-Benzol-Dimer-Einheiten. Die hohe Stabilität dieser Struktur weist darauf hin, dass das Aufbrechen dieser Teilstruktur, die ein charakteristisches Strukturmerkmal des Benzol-Acetylen-Cokristalls ist, eine hohe Energiezufuhr erfordert.

Die Beobachtungen bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 50 K lassen sich vor der detaillierten Analyse der verschiedenen Vorgänge hier schon andeuten: Bei dieser Temperatur ist eine starke Bevorzugung der energetisch günstigsten pp1-Struktur zu erkennen. Weiterhin ist zu beobachten, dass wiederum im Falle einiger anderer Strukturen unter den gegebenen Bedingungen ein stetiger Umlagerungsprozess vorliegt, in dessen Verlauf keine Zuordnung zu bestimmten Strukturen mehr möglich ist. Die einzige auch bei dieser Temperatur stabile Struktur ist pp2, bei den anderen ist eine Rückkehr zur Ausgangsstruktur zu beobachten.

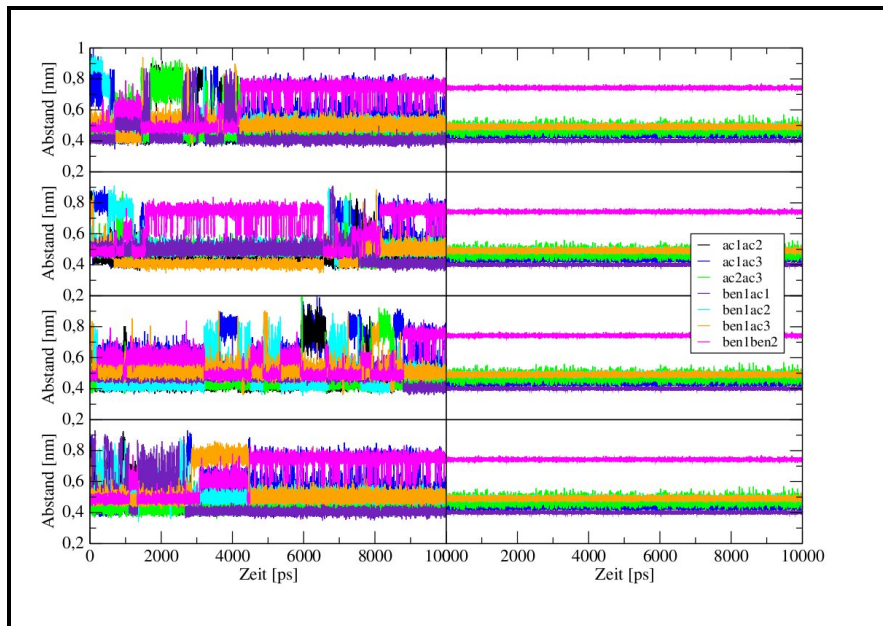


Abb. 4.77.: d_{SP} vs t von pp11 (oben, links), pp12 (2. von oben, links), pp13 (2. von unten, links), pp14 (unten, links) und pp1 (rechts) bei 50 K

In den Abbildungen 4.77 und 4.78 sind die zeitabhängigen Schwerpunktsabstände der Strukturen pp11, pp12, pp13 und pp14 bzw. pp17, pp18, pp19 und pp24 (linke Seite) jeweils denen von pp1 (rechte Seite) gegenübergestellt. Bei den hier vorliegenden Umlagerungen bleiben keine begünstigten Teilstrukturen mehr erhalten; die Energiebarrieren, die die jeweiligen Strukturen von der Minimumstruktur trennen, können - nach Ablauf unterschiedlicher Zeiträume - überwunden werden. Zu betonen ist an dieser Stelle, dass bei einer Simulationstemperatur von 50 K auch die durch ihre begünstigten Teilstrukturen bisher stabile, energetisch hoch liegende Struktur pp24 in die Minimumstruktur umlagert.

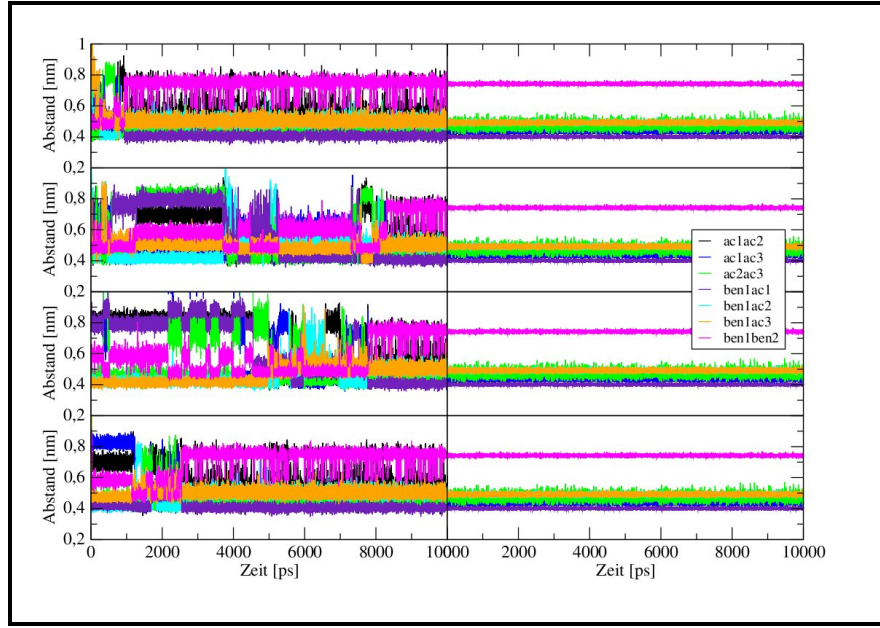


Abb. 4.78.: d_{SP} vs t von pp17 (links, oben), pp18 (links, 2. von oben), pp19 (links, 2. von unten), pp24 (links, unten) und pp1 (rechts) bei 50 K

Weiterhin hervorzuheben ist das Verhalten von pp5 und pp6. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts dargelegt, sind sich diese beiden Strukturen sehr ähnlich und mit den hier angewandten Analysemethoden nicht voneinander zu unterscheiden. Bei 50 K weisen sie jedoch trotz ihres sehr ähnlichen Aufbaus und gemeinsamen Teilstrukturen unterschiedliches Verhalten auf. Wie aus der Abbildung 4.79, die die Zeitabhängigkeit der Schwerpunktsabstände von pp5, pp6 und pp1 wiedergibt, zu ersehen, lagert sich pp6 ebenfalls in pp1 um, "schwingt" aber auch immer wieder aus pp1 heraus. Die Struktur pp5 zeigt im Verlauf der Simulation keinerlei Tendenz in eine unter diesen Bedingungen stabile Struktur überzugehen. An dieser Stelle macht sich also die, durch den geringfügigen Energieunterschied verursachte unterschiedliche Lage auf der Energiefläche, deutlich bemerkbar.

4. Simulation kleiner Cluster

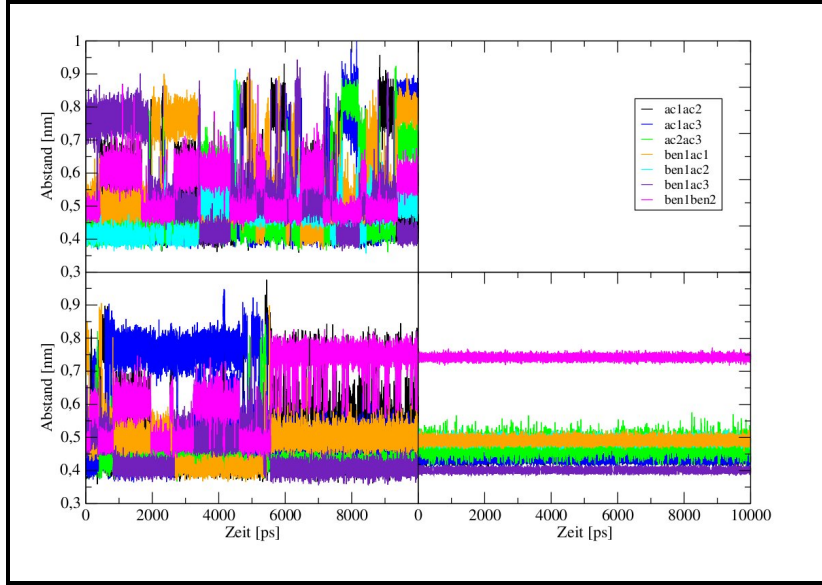


Abb. 4.79.: d_{SP} vs t von $pp5$ (links, oben), $pp6$ (links, unten) und $pp1$ (rechts) bei 50 K

Weitere eindeutig zuzuordnende Umlagerungen sind - abgesehen von einer geringfügigen Abweichung bei $pp15$ - : $pp8 \rightarrow pp3$, (Abb. 4.80 oben) $pp10 \rightarrow pp4$ (Abb. 4.80 unten), $pp15 \rightarrow pp3$ (Abb. 4.81 oben) und $pp23 \rightarrow pp3$ (Abb. 4.81 unten). In allen vier Fällen erfolgt eine Umlagerung zu einer energetisch günstigen Struktur, jedoch nicht der Minimumstruktur. Beide Geometrien ($pp3$, $pp4$) konnten bei 30 K nicht erreicht werden. Genauso wie bei den Umlagerungen, die zu $pp1$ führen, erfolgen diese Umlagerungen unter mehrfacher starker Umstrukturierung der gesamten Geometrie. Diese Beobachtung unterstützt die Schlussfolgerung, dass die zu überwindenden Energiebarrieren, die die vier energetisch günstigsten Strukturen von den anderen trennt, hoch ist. Da sowohl $pp3$ und $pp4$ als auch $pp1$ bei einer Temperatur von 50 K Zielstrukturen einer Umlagerung darstellen, kann an dieser Stelle auf eine komplexe Struktur der Energiefläche geschlossen werden.

Gestützt wird diese Schlussfolgerung dadurch, dass die ebenfalls energetisch sehr günstige $pp2$ -Geometrie in keinem Fall die Zielstruktur einer Umlagerung darstellt. Aus der Beobachtung, dass zwischen den Geometrien $pp1$, $pp2$, $pp3$ und $pp4$ keine Umlagerungen erfolgen, lässt sich schließen, dass die Energiebarrieren zwischen diesen energetisch besonders günstigen Strukturen zu hoch sind, als dass sie bei 50 K überwunden werden können. $pp3$ und $pp4$ weisen keine strukturelle Verwandtschaft mit $pp1$ und $pp2$ auf. Zur Umlagerung in eine dieser Strukturen müssten die begünstigten Teilstrukturen aufgebrochen werden. $pp1$ und $pp2$ weisen eine scheinbar enge Verwandtschaft miteinander auf; im Wesentlichen unterscheiden sie sich durch die Orientierung der beiden Benzolmoleküle, was jedoch zu einer Verschiebung der Moleküle gegeneinander führt. Ohne hier konkret schlussfolgern zu können, welche Einflüsse dazu führen, muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass zwischen diesen beiden Strukturen eine erhebliche Energiebarriere vorliegt.

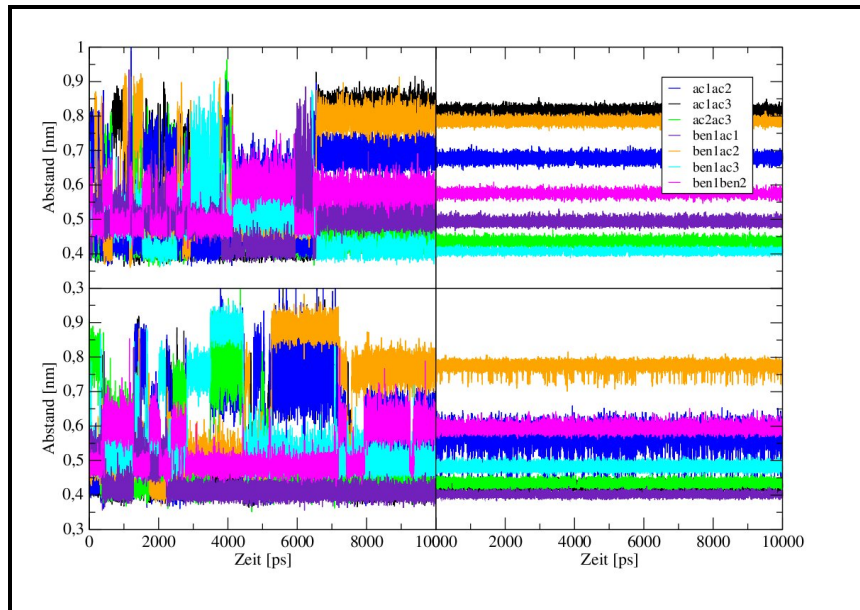


Abb. 4.80.: d_{SP} vs t von $pp8$ (links, oben) bzw. $pp10$ (links, unten) und $pp3$ (rechts, oben) bzw. $pp4$ (rechts, unten) bei 50 K

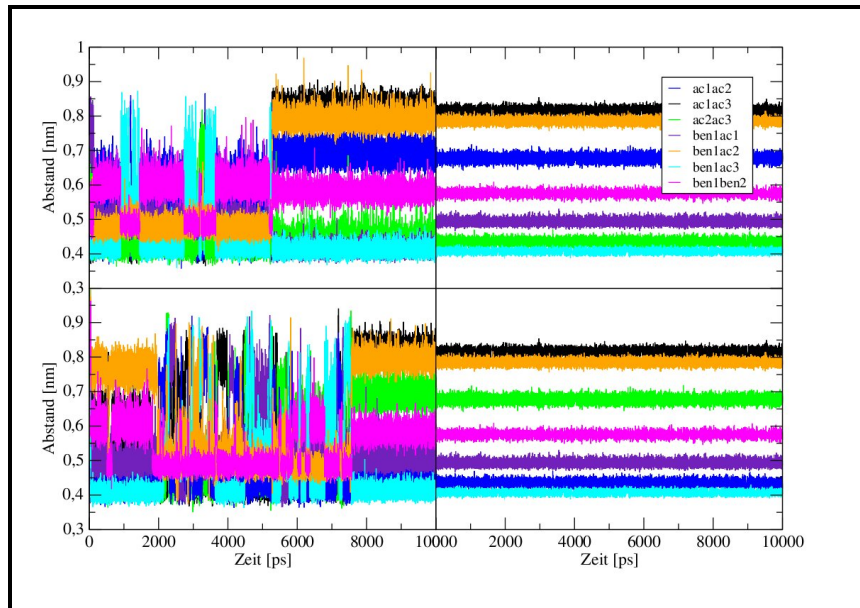


Abb. 4.81.: d_{SP} vs t von $pp15$ (links, oben) bzw. $pp23$ (links, unten) und $pp3$ (rechts) bei 50 K

4. Simulation kleiner Cluster

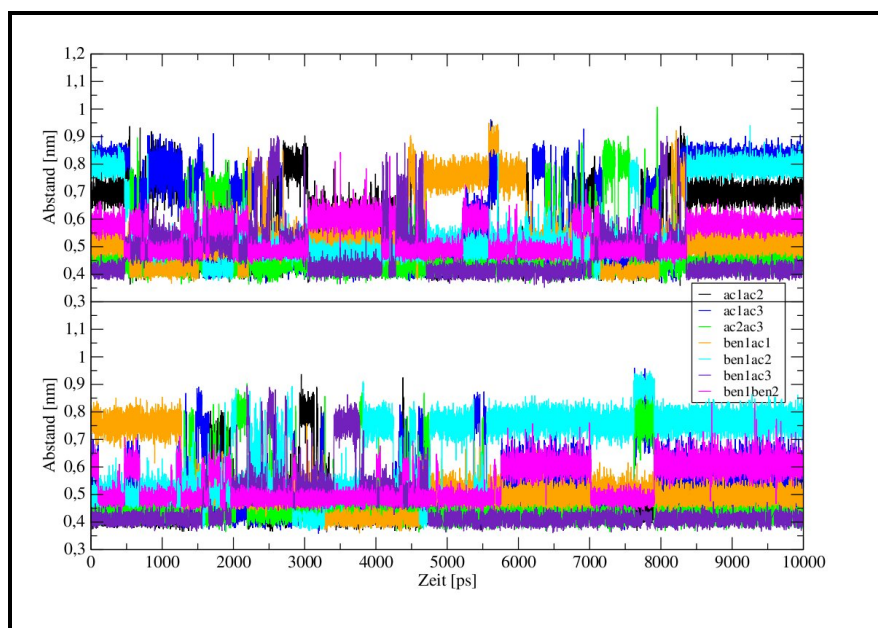


Abb. 4.82.: d_{SP} vs t von pp3 (oben) und pp4 (unten) bei 50 K

Obwohl pp3 und pp4 Zielstrukturen einiger Umlagerungsvorgänge darstellen, sind sie auf der hier beobachteten Zeitskala nicht als vollständig stabil anzusehen. Wie aus der Abbildung 4.82 zu erkennen, erfolgen im Verlauf des Simulationsvorgangs in beiden Fällen gravierende Umlagerungen innerhalb der beiden Strukturen. Doch sowohl pp3 als auch pp4 kehren nach Ablauf einer gewissen Zeitspanne in ihre Ursprungsgeometrien zurück. Dabei kann jedoch ein interner Austausch der Moleküle erfolgen. Exemplarisch zu beobachten ist dies an zwei Acetylen-Molekülen in der pp4-Geometrie zu beobachten. Gegen Ende der Simulation sind die beiden Kurven benac1 und benac2 gegeneinander vertauscht. Die Acetylen-Acetylen-Abstände bleiben erhalten. Bezogen auf die Energiefläche bedeutet diese Beobachtung, dass den jeweiligen Clustern zwar genug Energie zugeführt wird, um verschiedene energetisch höher gelegene Punkte zu erreichen; jedoch kann die Energiebarriere, die diese Strukturen von energetisch günstigeren trennt, letztendlich nicht überwunden werden.

Die verbleibenden Strukturen pp7, pp9, pp16, pp20, pp21 und pp22 lassen im Verlauf der Simulation - wie exemplarisch am Verhalten von pp5 gezeigt (Abb. 4.79) - keine eindeutige Zielstruktur erkennen. Bei einer Simulationstemperatur von 30 K zeigten die Simulationen dieser Strukturen einen Verlauf, an Hand dessen noch eine Zuordnung möglich war. Die hier ersichtliche Instabilität lässt darauf schließen, dass bei einer Temperatur von 50 K Bereiche auf der Energiefläche erreicht werden, die während der beobachteten Zeitspanne keinen Weg zu einer energetisch günstigen Struktur ermöglichen.

Auf eine graphische Darstellung der verschiedenen Umlagerungen wird an dieser Stelle mangels Übersichtlichkeit verzichtet.

4.3.5. Zusammenfassung

Besonders hervorzuheben ist die herausragende Stabilität aller Strukturen, die die lineare, alternierende, in der Kristallstruktur wiederkehrende $\cdots \text{Benzol} \cdots \text{Acetylen} \cdots$ -Verknüpfung enthalten. Alle Strukturen dieses Aufbaus sowohl der Trimere, Tetramere als auch der Pentamere sind zwar energetisch wenig begünstigt, zeigen jedoch erst bei einer Simulationstemperatur von 50 K eine Umlagerung in energetisch günstigere Geometrien, was auf eine kinetische Hemmung der entsprechenden Vorgänge hindeutet. Eine analoge Stabilisierung der entsprechenden $BzAc_3$ -Struktur (t6) ist nicht zu beobachten.

Mit zunehmender Clustergröße nimmt natürlich die Anzahl der möglichen Geometrien und die Komplexität der Struktur der Energiehyperfläche zu. Die Differenz der Energien der einzelnen Strukturen ist im Fall der Tetramere und Pentamere bei einem höheren Benzol-Anteil größer ($BzAc_3$ bzw. Bz_2Ac_2 und $BzAc_4$ bzw. Bz_2Ac_3), woraus sich komplexere Umlagerungsmuster ergeben.

In allen Fällen, in denen aufgrund der hohen Anzahl der verschiedenen Geometrien einer Clustergröße vielfältige Umlagerungen möglich sind, sind entweder die bevorzugt, bei denen die geringste Änderung in der Geometrie zu beobachten sind oder solche, deren Zielstruktur energetisch günstige Teilstrukturen enthält.

Abschließend ist festzuhalten, dass im Fall der Pentamere Bz_2Ac_3 die Komplexität der Energiehyperfläche einen solchen Grad erreicht hat, dass vielfach keine eindeutigen Umlagerungen zu beobachten sind.

5. Kristallartige Strukturen und Mikrokristalle

5.1. Simulation der Phasenübergänge am Beispiel des Acetylen

Experimentell ist bekannt, dass festes Acetylen bei 133K einen Phasenübergang [117], [118], [119], [120], [121], [122],[123], [124],[125] von einer orthorhombischen zu einer kubischen Kristallstruktur aufweist. Der Tripelpunkt der Verbindung liegt bei 192.4 K und 1.2 7atm [279]. Bei Normaldruck erfolgt bei 189 K eine Sublimation [280]. Da der verwendete Algorithmus den Druck während der Simulation nicht absolut konstant halten kann, ist es hier nicht möglich definitiv zwischen dem Vorliegen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase zu unterscheiden. Im Folgenden wird deshalb für die nicht feste(n) Phase(n) der Begriff Fluid verwendet.

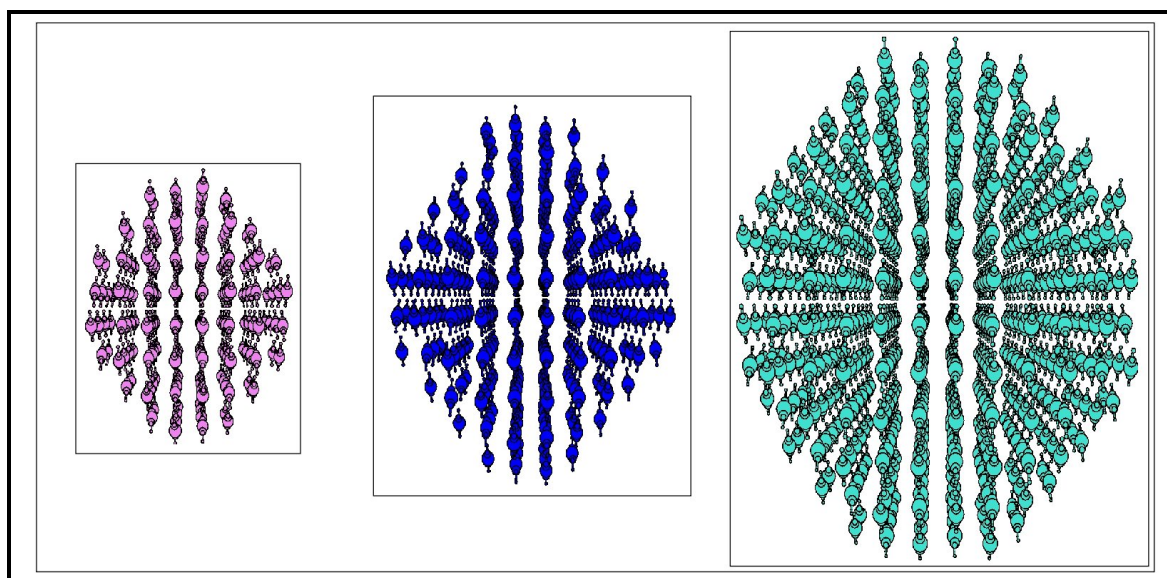


Abb. 5.1.: Strukturen der Acetylen-Tropfen, 184 (links), 275 (Mitte) und 599 (rechts) Moleküle

Zur Simulation dieser Phasenübergänge, wurden Simulationen von Acetylen-“Tropfen” in einem *NPT-ensemble* durchgeführt, die sich über verschiedene Temperaturbereiche erstrecken und in deren Verlauf die Temperaturen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit gesteigert wurden. Weiterhin wurden Simulationen bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Zur Abschätzung der Bedeutung der Phasengrenzfläche wurden sämtliche Simulationen mit jeweils 184, 275 und 599 (Abb. 5.1) Molekülen durchgeführt, wobei als Ausgangspunkt eine der orthorhombischen Phase entsprechende Struktur gewählt wurde. Zur Beurteilung der Auswirkung der Länge der Simulation wurden alle Simulationen jeweils für eine Dauer von 500, 1000, 5000 und 10000 ps durchgeführt, woraus sich unterschiedliche Erwärmungsraten ergeben.

Zur ersten Eingrenzung des Temperaturbereichs, in dem die Phasenübergänge zu finden sein sollten, wurden Vorgänge, bei denen die Temperaturen schrittweise gesteigert wurden über den gesamten Temperaturbereich zwischen 0 und 400 K simuliert. In den Abbildungen 5.2, 5.3, 5.4 und 5.5) sind die Funktionen der radialen Dichteverteilung der Kohlenstoffatome, der Wasserstoffatome, der Massenzentren (M) (Abb. 2.11) und der masselosen Wechselwirkungspunkte (V) (Abb. 2.11) für eine Simulation von 599 Acetylenmolekülen über einen Zeitraum von 10000 ps wiedergegeben. Aus den entsprechenden Darstellungen ist ersichtlich, dass die deutlichsten Veränderungen der Funktionen zwischen 100 und 200 K erfolgen, was dem zu erwartenden Temperaturbereich, in dem sich die Phasenübergänge ereignen sollten (Fest-Fest-Übergang: 133 K, Smp.: 192 K [117], [118], [119], [120], [121], [122], [123], [124], [125]), entspricht.

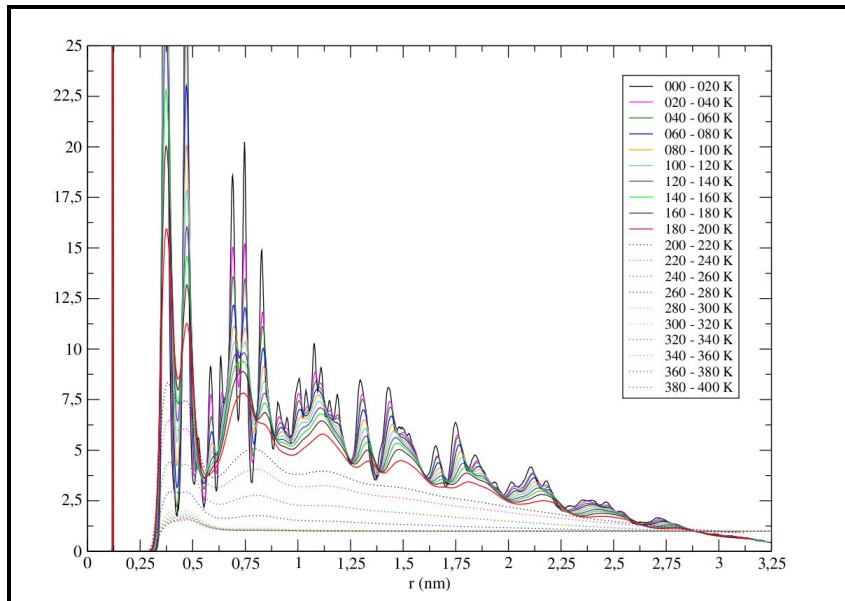


Abb. 5.2.: Radiale Dichteverteilungsfunktionen der C-Atome im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K

5. Kristallartige Strukturen

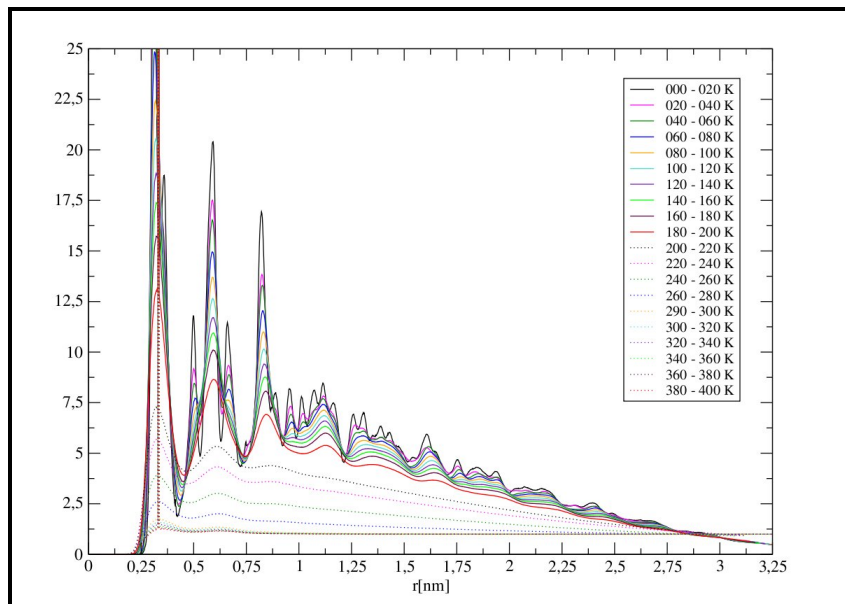


Abb. 5.3.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der H-Atome im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K

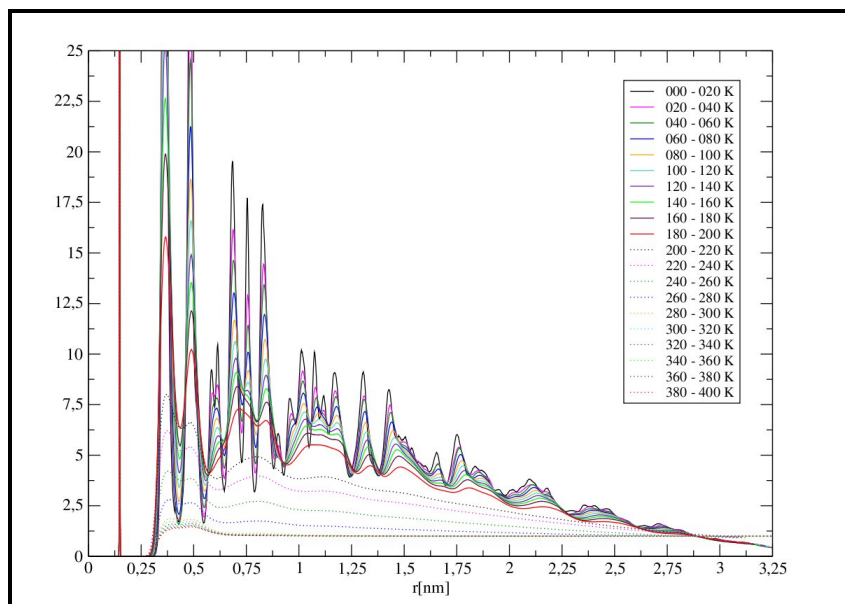


Abb. 5.4.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der Massenzentren (M) im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K

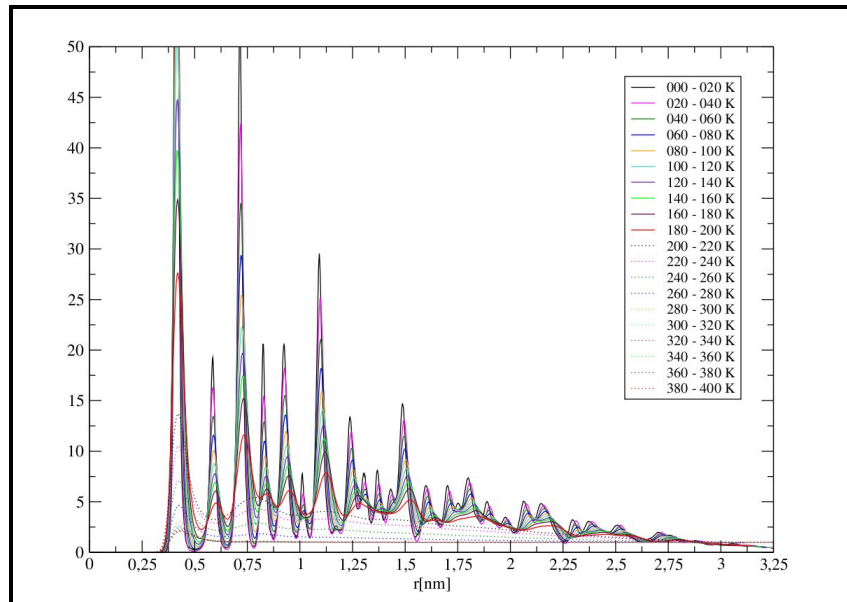


Abb. 5.5.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der Wechselwirkungspunkte (V) im Acetylen, 599 Moleküle, 100000 ps, 0 - 400 K

In den folgenden Abschnitten erfolgt zuerst eine Untersuchung der zwischen 100 und 200 K stattfindenden Vorgänge. Zum Auffinden der Temperaturen, bei denen die beiden Phasenübergänge erfolgen, finden außer den radialen Dichteverteilungsfunktionen die Abhängigkeit der Energien und der Enthalpie von der Temperatur Anwendung. Dabei werden an dieser Stelle nur die Simulationen des größten Tropfens (599 Moleküle) mit einer Simulationsdauer von 10000 ps zur Auswertung herangezogen, womit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.3 insofern vorgegriffen wird, da dort anhand dieser Funktionen die Einflüsse der Tropfengröße und der Simulationsdauer auf die Ergebnisse untersucht wird.

Tab. 5.1.: Temperaturverlauf der Simulationen (100000 ps) in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit (ps)	500	1000	1500	2000	2500
Temperatur (K)	105	110	115	120	125
Zeit (ps)	3000	3500	4000	4500	5000
Temperatur (K)	130	135	140	145	150
Zeit (ps)	5500	6000	6500	7000	7500
Temperatur (K)	155	160	165	170	175
Zeit (ps)	8000	8500	9000	9500	100000
Temperatur (K)	180	185	190	195	200

5. Kristallartige Strukturen

Im Verlauf der Simulation wurde die Temperatur jeweils nach dem in Tabelle 5.1 wiedergegebenen Schema gesteigert. Da zwischen Temperatur und Zeit in diesem Fall ein linearer Zusammenhang besteht, wird in den Energie- und Enthalpie-Diagrammen die Zeit und nicht die Temperatur als Abszisse verwendet.

5.1.1. Temperaturabhängigkeit der Energien

Aufgrund des Äquipartitionstheorems ist bei einer Auftragung der kinetischen Energie in Abhängigkeit der Temperatur (hier Zeit, Tab. 5.1) ein linearer Verlauf zu erwarten.

$$E_{kin} = 1/2 f k_B T \quad (5.1)$$

mit

f: Freiheitsgrade

Weiterhin verursacht das Auftreten der latenten Wärme bei einem Phasenübergang erster Ordnung (Abb. 5.6) einen sprunghaften Anstieg der potentiellen Energie.

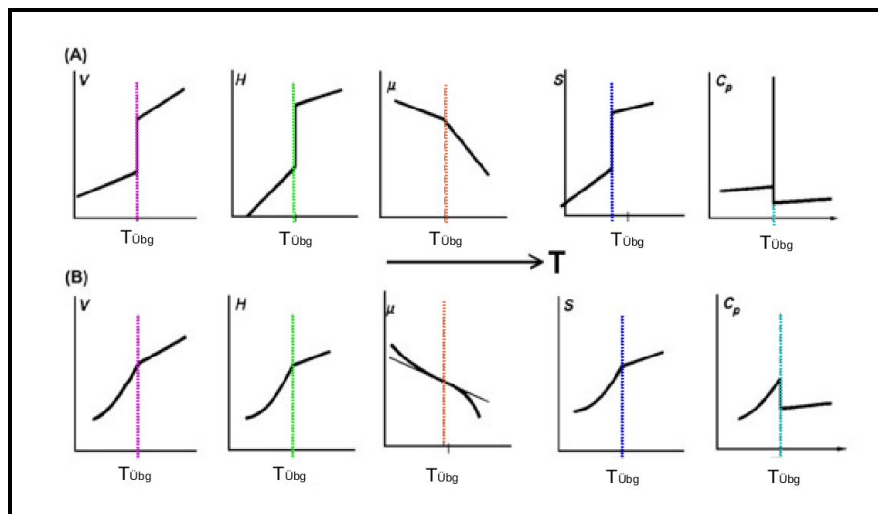


Abb. 5.6.: Phasenübergänge erster (oben) und zweiter (unten) Ordnung [284]

Nach der Ehrenfest Klassifikation [281] ist ein Phasenübergang [282] $(n-1)$ erster Ordnung dadurch gekennzeichnet, dass die $(n-1)$ ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen stetig sind, wohingegen mindestens eine der n -ten

Ableitungen dort eine Unstetigkeit aufweist [283]. Bei einem Übergang erster Ordnung ändert sich die Enthalpie (H) bei einer infinitesimalen Temperaturänderung um einen endlichen Betrag. Am Punkt des Übergangs ist also die Steigung von H und somit die Wärmekapazität unendlich groß. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung im Ehrenfestschen Sinn ist dadurch charakterisiert, dass zwar die erste Ableitung des chemischen Potentials (μ) nach der Temperatur am Übergangspunkt stetig verläuft, nicht aber die entsprechende zweite Ableitung in diesem Punkt. Ein stetiger Verlauf des chemischen Potentials in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein Zeichen dafür, dass sich weder Volumen noch Entropie, noch Enthalpie während des Übergangs ändern. Die Wärmekapazität zeigt am Übergang zwar eine Unstetigkeit, wird aber nicht singulär (Abb. 5.6).

Im Fall des Acetylens liegt ein Phasenübergang erster Ordnung bei 189 K (Sublimation) [125], [116] und ein Phasenübergang zweiter Ordnung bei 133 K [117], [131], [285] vor. Bei diesem Phasenübergang zweiter Ordnung handelt es sich hier um eine Umlagerung der Kristallstruktur des Festkörpers unter Änderung der Symmetrie der Struktur. In der orthorhombischen Tieftemperaturphase des Acetylens unterscheiden sich die drei Gitterkonstanten der Elementarzelle voneinander ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma$). In der kubischen Hochtemperaturphase sind die drei Gitterkonstanten der Elementarzelle identisch ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$). Damit liegt in der kubischen Phase offensichtlich eine höhere Symmetrie vor als in der orthorhombischen und die Änderung des Volumens während des Phasenübergangs ist kontinuierlich.

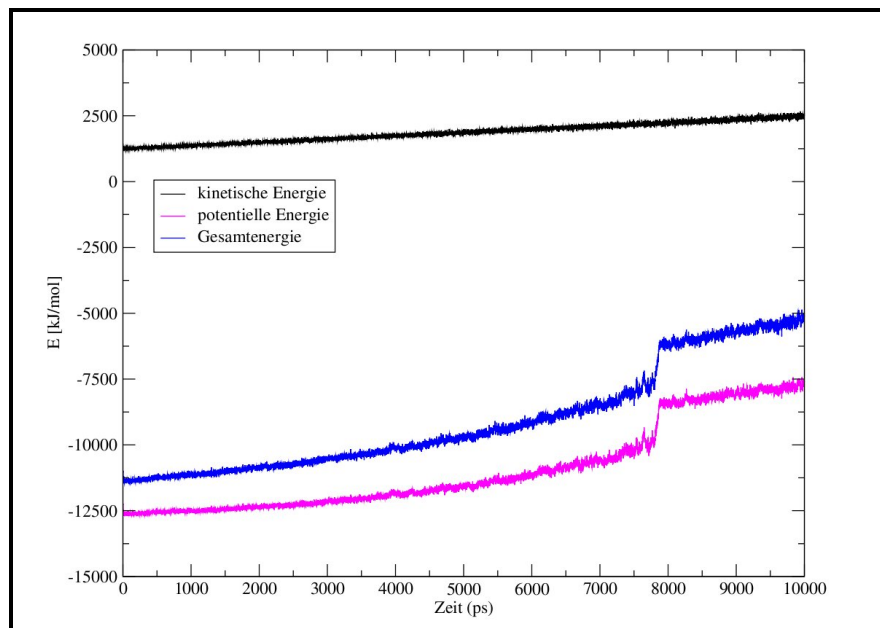


Abb. 5.7.: Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der kinetischen, potentiellen und der Gesamtenergie, 599 Acetylen-Teilchen, 100000 ps, 100 - 200 K

5. Kristallartige Strukturen

In der Abbildung 5.7 sind der Verlauf der kinetischen, der potentiellen und der Gesamtenergie während einer Simulation von 599 Acetylen-Teilchen über einen Temperaturbereich von 100 bis 200 K und einer schrittweisen Temperatursteigerung um jeweils 5 K wiedergegeben. Abbildung 5.8 zeigt einen Ausschnitt aus dem Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Temperatur (Zeit, Tab. 5.1). In Abbildung 5.7 ist deutlich - wie nach dem Gleichverteilungssatz zu erwarten - der linear mit der Zeit und somit mit der Temperaturerhöhung ansteigende Verlauf der kinetischen Energie zu erkennen. Sowohl die Gesamtenergie als auch die potentielle Energie zeigen den für einen Phasenübergang erster Ordnung aufgrund der latenten Wärme zu erwartenden sprunghaften Anstieg. Die Differenz zwischen den Werten der potentiellen Energie und der Gesamtenergie entspricht in jedem Punkt dem Wert der kinetischen Energie. Der Ausschnitt aus der Darstellung der potentiellen Energie (Abb. 5.8) um den Bereich des Phasenübergangs lässt erkennen, dass dieser zwischen 175 und 180 K erfolgt. Dies kommt mit einer Abweichung von etwa 10 -15 K den experimentellen Daten recht nahe. Aufgrund der im Fall der Simulation eines Tropfens großen spezifischen Oberfläche ist durchaus eine Abweichung zu erwarten (Absch. 5.1.3).

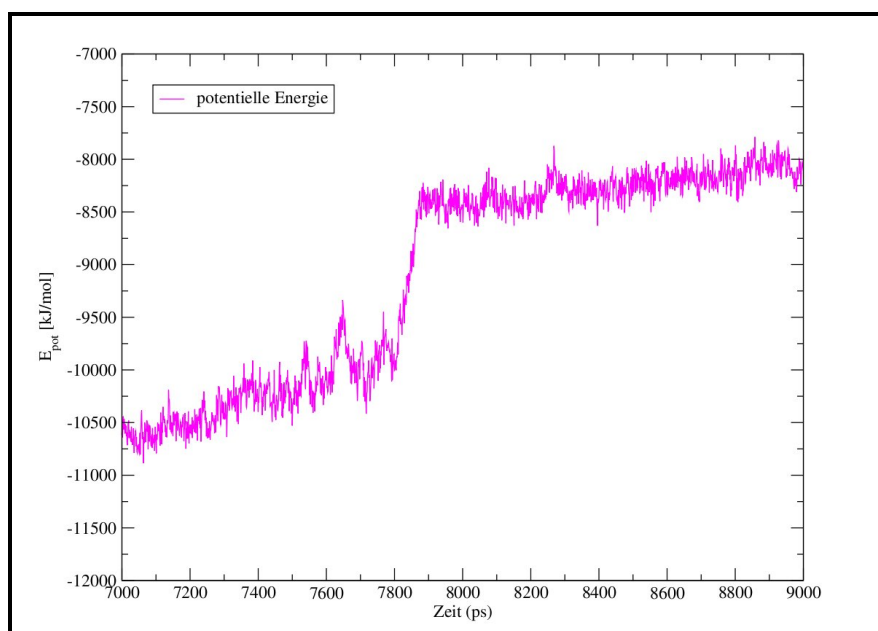


Abb. 5.8.: Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der potentiellen Energie, 599 Acetylen-Teilchen, 100000 ps, 170 - 190 K

Zum Auffinden des Phasenübergangs zweiter Ordnung - also der Umwandlung der orthorhombischen in die kubische Phase unter Änderung der Symmetrie - wurde aufgrund der Ehrenfestschen Klassifikation [281], [284] eine Auftragung der Enthalpie in Abhängigkeit von der Zeit (Temperatur) gewählt (Abb. 5.9). Charakteristisch ist in diesem Fall die Änderung der Steigung der Enthalpie. Auch in dieser Auftragung (Abb. 5.9) ist eben-

so (Abb. 5.8) deutlich der Phasenübergang erster Ordnung zu erkennen. Denn nach der Ehrenfestschen Klassifikation [281] ist in diesem Fall ein sprunghafter Anstieg der Enthalpie bei infinitesimaler Änderung der Temperatur zu erwarten.

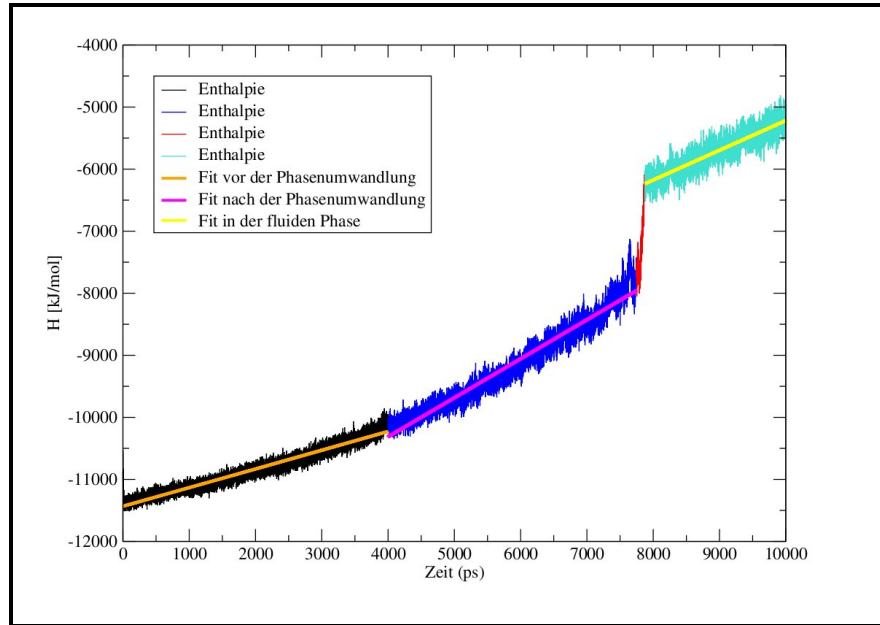


Abb. 5.9.: Temperatur- (Zeit-) Abhängigkeit der Enthalpie, 599 Teilchen, 100000 ps, 100 - 200 K

In dem Temperaturbereich, in dem Acetylen als Feststoff vorliegt, ist eine Änderung der Steigung der Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur (Zeit, Tab. 5.1) zu erkennen. Ohne Kenntnis des Phasenübergangspunkts wäre dieser Punkt anhand der vorliegenden Darstellung nicht konkret zuzuordnen. Führt man in den Kurvenabschnitten ober- und unterhalb des Bereichs zwischen 130 und 140 K jeweils eine lineare Regression durch, können daraus zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung gefunden werden. Dies deutet nach der Ehrenfestschen Klassifizierung [281] auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hin, der jedoch anhand dieser Darstellung nicht mit Sicherheit auf einen genau definierten Temperaturbereich eingegrenzt werden kann.

5.1.2. Temperaturabhängigkeit der radialen Dichteverteilungsfunktionen

Ein Feststoff zeichnet sich durch eine regelmäßige geometrische Anordnung von Atomen, Ionen und Elektronen aus; ein Gas besteht aus freien Atomen oder Molekülen in zufälliger Bewegung. Eine Flüssigkeit stellt einen Übergangszustand zwischen diesen beiden Formen der Materie dar. Die Struktur dieser unterschiedlichen Verteilungen kann mathematisch

5. Kristallartige Strukturen

durch die radiale Dichteverteilungsfunktion wiedergegeben werden [286] und diese somit genutzt werden, um die simulierte Phase zu identifizieren [66]. Sie gibt an, wie sich Atome um ein anderes Atom herum organisieren und ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, zwei Atome in einem Abstand von $r \pm \Delta r$ anzutreffen [66]. Diese Verteilungsfunktion kann auf verschiedene Arten aus den grundlegenden Prinzipien der statistischen Mechanik hergeleitet werden [287], [288], [289], . In dem Programmpaket *GROMACS* erfolgt die Berechnung der radialen Dichteverteilung mit Hilfe der folgenden Funktion:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{loc}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{loc}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (5.2)$$

In einem klassischen Feststoff bei 0 K sollte die radiale Dichteverteilungsfunktion (rdf) aus nur einigen scharfen *peaks* bestehen. In einem Festkörper bei $T > 0$ - und somit auch in der Simulation eines solchen Festkörpers - ist als radiale Dichteverteilungsfunktion zwar eine Kurve zu erwarten, jedoch sollte die Anzahl der Banden beim Übergang zum Fluid deutlich abnehmen. Weiterhin wäre zu erwarten, dass die Struktur der Banden sich beim Fest-Fest-Phasenübergang ändert.

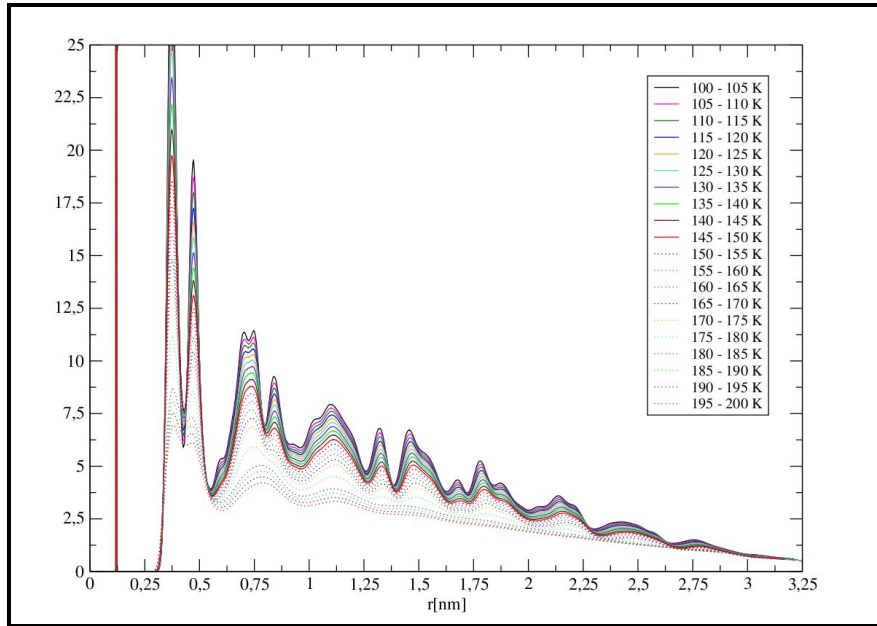


Abb. 5.10.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der C-Atome im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K

In den Abbildung 5.10, 5.13, 5.17 und 5.15 ist die Temperaturabhängigkeit der radialen Dichteverteilungsfunktion der Kohlenstoffatome (C), der Wasserstoffatome (H), der

Massenpunkt (M) und der masselosen Wechselwirkungspunkte (V) für den Temperaturbereich zwischen 100 und 200 K wiedergegeben.

Mehrere Punkte sind anhand dieser Darstellung (Abb. 5.10) sofort zu erkennen: Der scharfe *peak* bei ca. 1,12 nm, der dem intramolekularen C-C-Abstand entspricht, das fast vollständige Verschwinden der Bandenstruktur zwischen 175 und 185 K (Abb. 5.10) und das Verschwinden bzw. Zusammenfallen einiger Banden in einem Bereich zwischen etwa 125 und 145 K (Abb. 5.11). Die starke Abnahme der Struktur zwischen 175 und 185 K entspricht dem zu erwartenden Verlauf bei einem Übergang von einem Feststoff zu einem Fluid. Der Temperaturbereich entspricht dem Bereich, der durch die Auswertung der Energie-Temperatur(-Zeit)-Kurven für den Fest-Fluid-Übergang gefunden wurde.

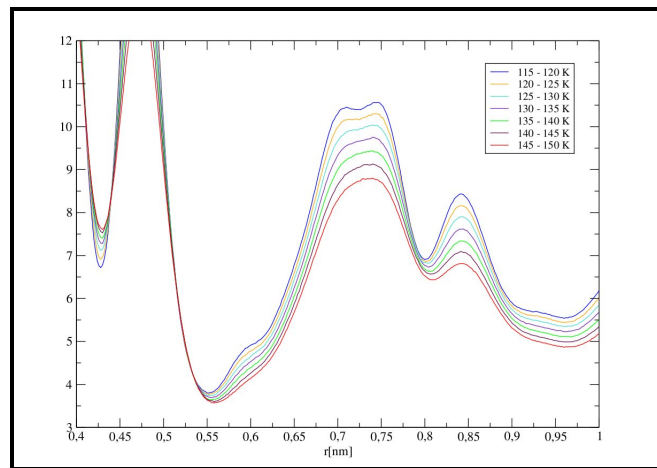


Abb. 5.11.: *rdf der C-Atome, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K, Ausschnitt*

Die Änderung der Bandenstruktur im zu erwartenden Temperaturbereich des Fest-Fest-Phasenübergangs lässt sich in einem Bereich zwischen 0,5 und 1,25 nm (Abb. 5.11) in der Darstellung der radialen Dichteverteilungsfunktionen an einigen Punkten der Strukturänderung von der orthorhombischen zur kubischen Phase zuordnen.

Die Abstände der in der Abbildung 5.12 magenta, blau, orange und türkis gekennzeichneten Atome ändern sich von 6,06 (magenta - blau), 6,22 (blau - orange) und 5,63 (orange - türkis) nm in der orthorhombischen Phase auf 6,14 nm in der kubischen Phase. Ebenfalls erfolgt eine Änderung der Abstände der bordeaux, magenta, orange und gelb markierten Atome von 7,08 (bordeaux - magenta), 7,00 (bordeaux - orange) und 5,76 (gelb - orange) nm auf 6,89 nm.

5. Kristallartige Strukturen

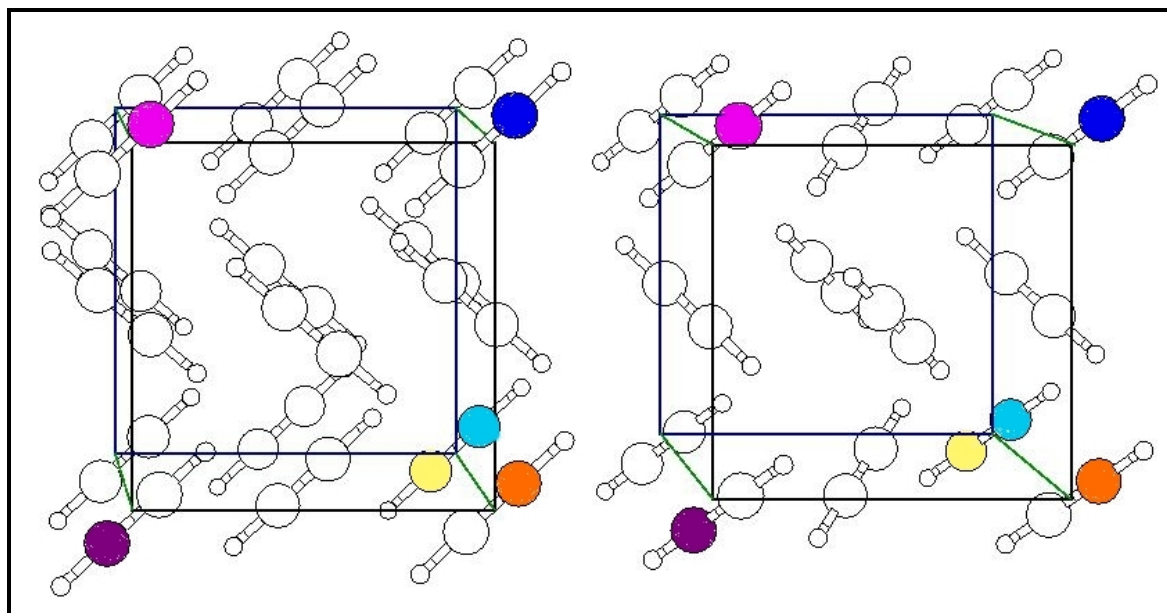


Abb. 5.12.: *ausgewählte C-C-Abstände in der orthorhombischen (links) und kubischen (rechts) Acetylen-Struktur*

Auch wenn die einzelnen *peaks* der radialen Dichteverteilungsfunktion aufgrund von Überlagerungen durch mehrfach auftretende ähnliche Abstände und der in einem realen Festkörper nicht mehr scharfen Bandenstruktur nicht eindeutig einem Atom-Atom-Abstand zuzuordnen sind, ist deutlich der Verlust von Struktur zu erkennen. In Übereinstimmung mit dem Übergang von drei verschiedenen Werten für den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand zu nur noch einem Wert, findet ein Übergang zu weniger Banden statt.

Auch im Fall der rdf-Darstellungen der H-Atome (Abb. 5.13) und der Massenzentren (Abb. 5.15) ist der scharfe *peak* (ca. 0,3 nm bzw. ca. 1,3 nm) dem intramolekularen Abstand zuzuordnen. Weiterhin ist ebenfalls zwischen 175 und 185 K ein fast vollständiges Verschwinden der Bandenstruktur zu erkennen (Abb. 5.13, 5.15). Ebenso ist wie im Fall der radialen Dichteverteilungen der Kohlenstoffatome in beiden Fällen im Bereich unterhalb von 0,75 nm deutlich ein Verschwinden der Schultern der Bande im Temperaturbereich des Fest-Fest-Phasenübergangs zu erkennen (Abb. 5.14, 5.16)

Dies ist auch hier in Übereinstimmung mit dem Übergang von jeweils drei verschiedenen Werten für einen H-H- bzw. M-M-Abstand in der orthorhombischen Tieftemperaturphase und nur noch einem entsprechenden Abstand in der kubischen Hochtemperaturphase.

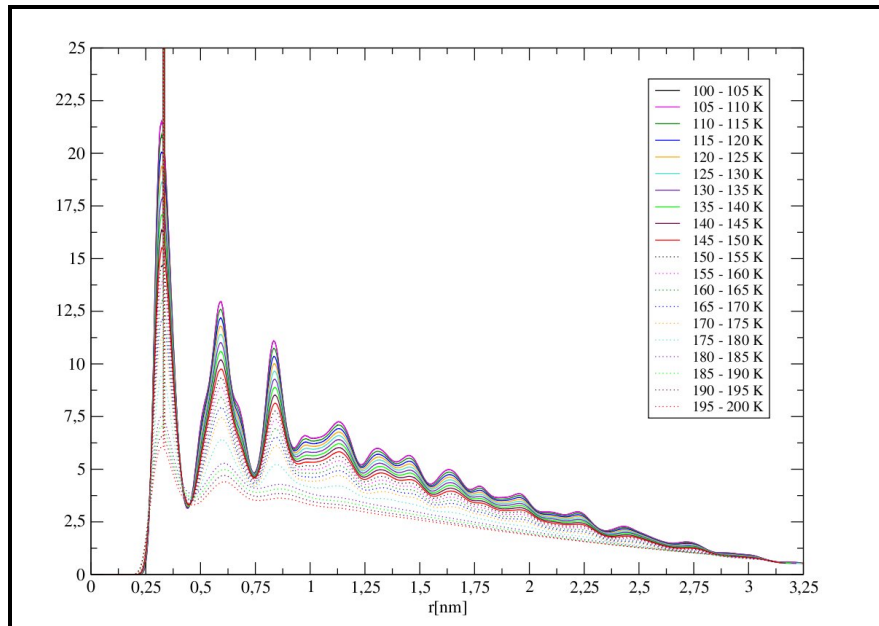


Abb. 5.13.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der H-Atome im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K

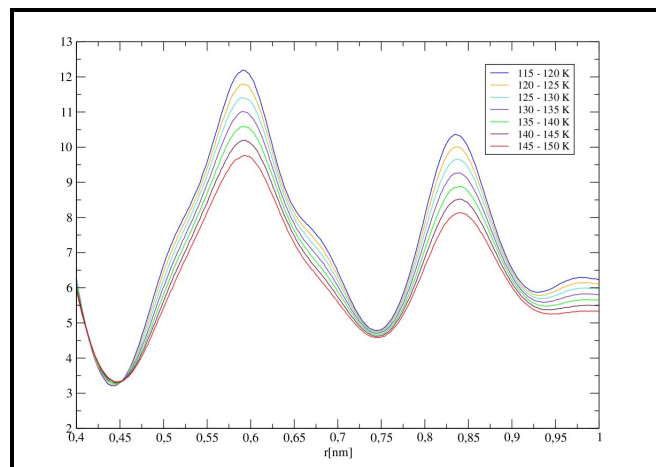


Abb. 5.14.: rdf der H-Atome, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K

5. Kristallartige Strukturen

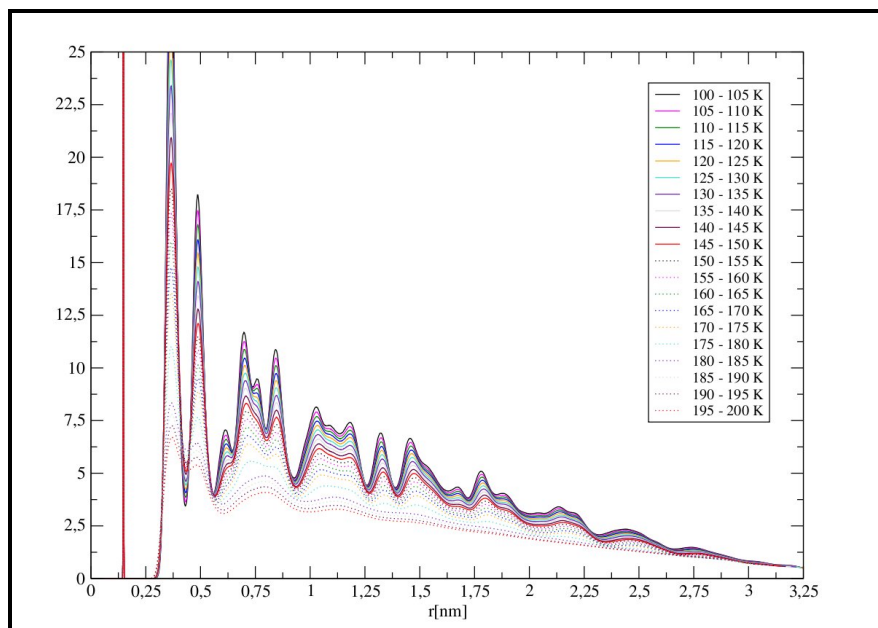


Abb. 5.15.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der Massenpunkte im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K

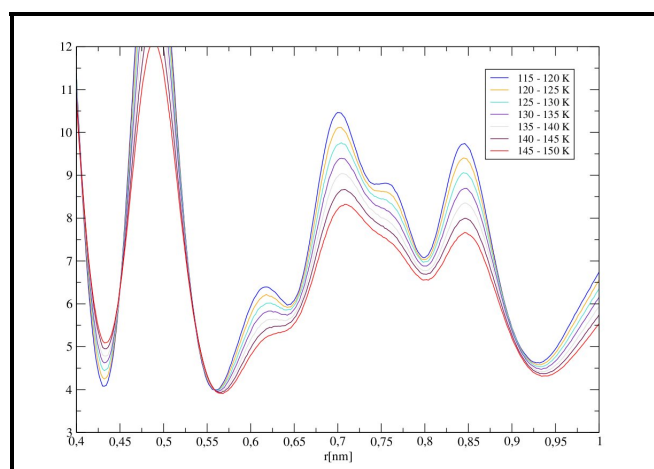


Abb. 5.16.: rdf der Massenpunkte, 599 Teilchen, 1000000 ps, 115 - 150 K

In den radialen Dichteverteilungsfunktionen der Wechselwirkungspunkte kann natürlich kein intramolekularer V-V-Abstand gefunden werden. Weiterhin ist eine Änderung der Bandenstruktur für den Fest-Fest-Phasenübergang hier nicht deutlich zuzuordnen (Abb. 5.17). Besonders klar zu erkennen ist hier jedoch der Fest-Fluid-Übergang (Abb. 5.18).

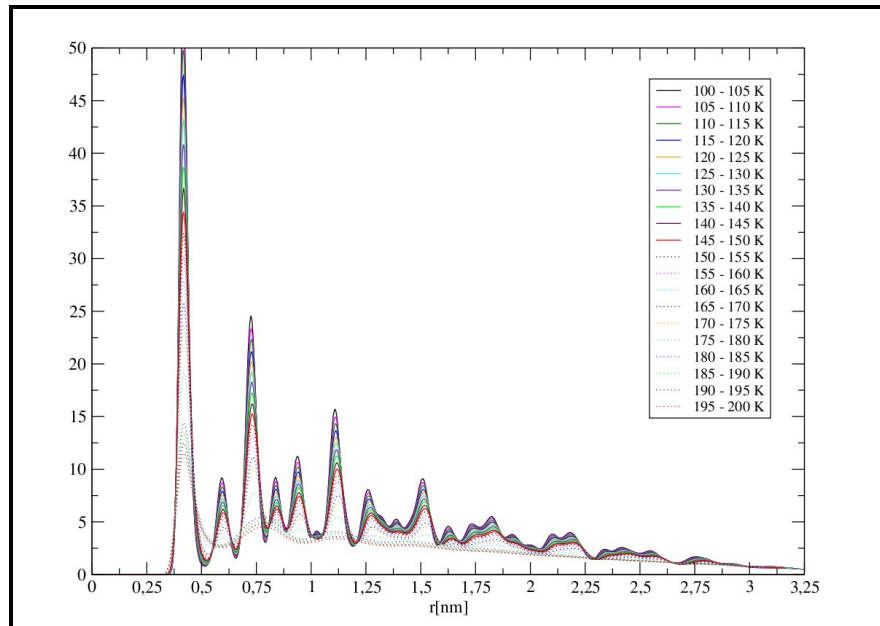


Abb. 5.17.: Radiale Dichteverteilungsfunktion der Wechselwirkungspunkte im Acetylen, 599 Teilchen, 1000000 ps, 100 - 200 K

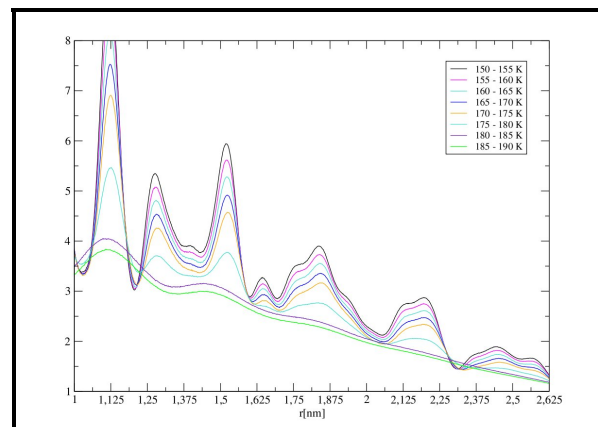


Abb. 5.18.: rdf der Wechselwirkungspunkte, 599 Teilchen, 1000000 ps, 150 - 190 K

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass man aufgrund der Auswertung der radialen Dichtverteilungsfunktionen ebenfalls beide Phasenübergänge zuordnen kann. Die Zuordnung des Fest-Fest-Übergangs kann mit strukturellen Betrachtungen untermauert werden. Genau wie bei der Auswertung der Energien bzw. der Enthalpie liegen die Temperaturen der Phasenübergänge etwas zu niedrig.

5. Kristallartige Strukturen

5.1.3. Einfluss der Tropfengröße und der Erwärmungsrate

Der Einfluss der Simulationsdauer auf die Ergebnisse besteht in erster Linie in der Reduktion statistischer Fehler durch längere Simulation [290]. Die hier durchgeführten Simulationen betreffend ist dieses Phänomen am deutlichsten bei Betrachtung der Auftragung der kinetischen Energien in Abhängigkeit von der Temperatur (Zeit) für verschiedene Simulationsdauern und Tropfengrößen zu beobachten (Abb. 5.19).

Die kinetische Energie nimmt linear mit der Temperatur (Zeit) zu. Die Schwankungen werden mit zunehmender Simulationsdauer geringer, steigen allerdings aufgrund der zunehmenden Teilchenzahl mit der Tropfengröße.

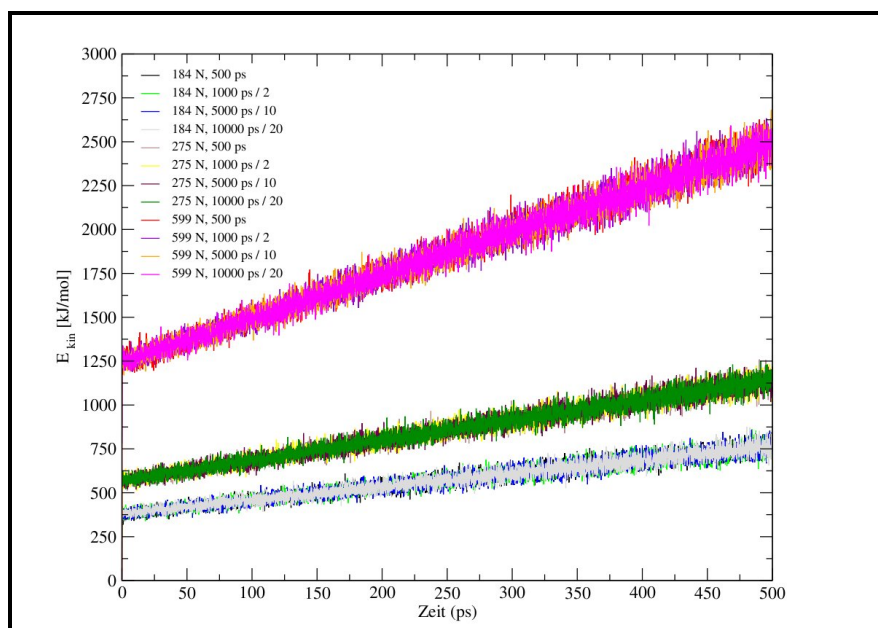


Abb. 5.19.: kinetische Energie in Abhängigkeit von der Zeit

Betrachtet man den in Abb. 5.20 wiedergegebenen Ausschnitt aus den Graphen der radialen Dichteverteilungsfunktionen für die masselosen Wechselwirkungspunkte, ist zu erkennen, dass die in Abschnitt 5.1.2 dargelegte Abnahme der Bandenstruktur sich mit zunehmender Simulationsdauer zu niedrigeren Temperaturen verschiebt (Abb. 5.20).

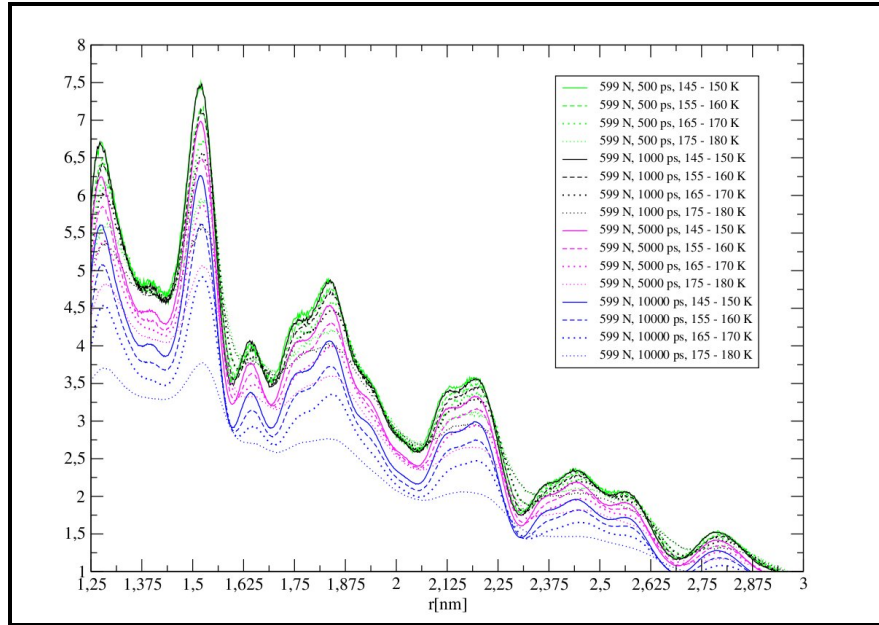


Abb. 5.20.: *rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt; 599 Teilchen; 500, 1000, 5000, 100000 ps*

Aufgrund der bei den kürzeren Simulationen geringeren zur Verfügung stehenden Zeit bis zur nächsten Temperaturerhöhung, wird die Einstellung des Gleichgewichts erschwert. Diese Verzögerung führt dazu, dass die Kurven der Simulationen von geringerer Dauer sich bei zunehmender Temperatur untereinander weniger unterscheiden als die der Simulationen von größerer Dauer.

Untermauert wird diese Analyse, wenn man die radialen Dichteverteilungsfunktionen (Abb. 5.21) der Simulationen bei konstanten Temperaturen betrachtet. Aufgrund der konstant gehaltenen Temperatur ist eine bessere Gleichgewichtseinstellung möglich. Dadurch liegen erheblich geringere Temperaturschwankungen innerhalb des Systems vor, woraus radiale Dichteverteilungsfunktionen resultieren, die den Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur besser wiedergeben. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Graphen, die Temperaturen zuzuordnen sind, die dem festen Zustand des Acetylens entsprechen, als auch die dem fluiden Zustand entsprechenden Temperaturen zuzuordnenden Graphen jeweils erheblich enger beieinander liegen. Der durch das Verschwinden einiger Banden zu erkennende Übergang von einer relativ geordneten zu einer ungeordneten Struktur ist viel schärfer.

Der Einfluss der Systemgröße auf das Verhalten der Simulation besteht im wesentlichen in der Auswirkung unterschiedlich großer freier Oberflächen auf die thermodynamischen Eigenschaften [20], [21] des simulierten Systems. Bei der Betrachtung der radialen Dichteverteilungsfunktionen der Simulationen unterschiedlich großer Tropfen ist zu erwarten, dass die Verteilung mit zunehmender Tropfengröße breiter wird.

5. Kristallartige Strukturen

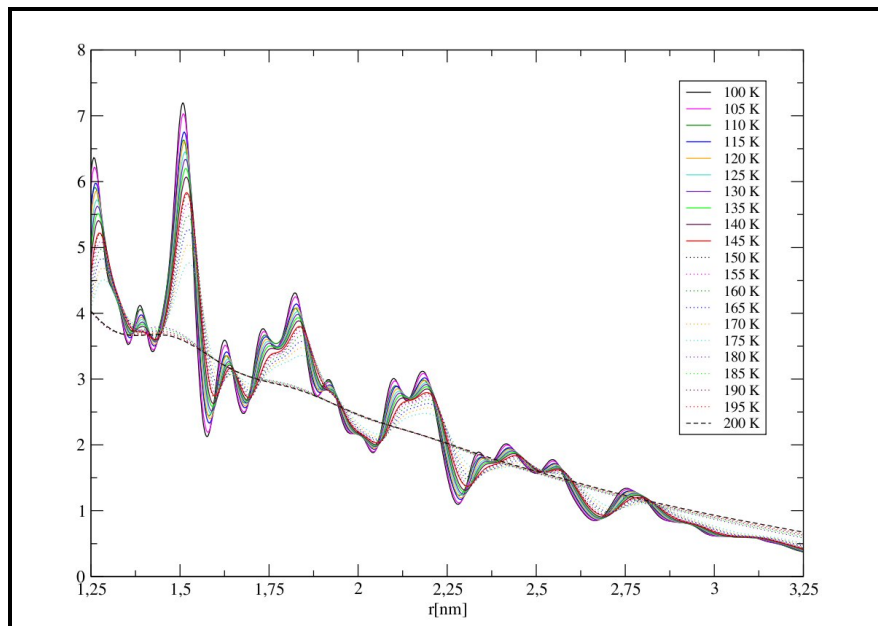


Abb. 5.21.: *rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt, 599 Teilchen; 10000 ps bei jeweils konstanter Temperatur*

In der Abbildung 5.22 ist ein Ausschnitt der radialen Dichteverteilungsfunktionen der massenlosen Wechselwirkungspunkte für einige ausgewählte Temperaturen im Bereich der festen Phase für die drei verschiedenen Tropfengrößen (184 , 275 und 599 Teilchen) wiedergegeben. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung mit zunehmender Tropfengröße ausgedehnter und strukturierter wird. Die jeweiligen Endpunkte der Graphen für die drei Tropfen liegen jeweils bei 2,20 bis 2,25 nm (184 Teilchen), 2,75 bis 2,80 nm (275 Teilchen) und 3,25 bis 3,30 nm (599 Teilchen). Diese Werte entsprechen etwa den Durchmessern der verschiedenen Tropfen (2,2, 2,6 und 3,3 nm). Weiterhin sind mit zunehmender Tropfengröße die Intensitäten bei größeren Abständen größer.

Wie einleitend dargelegt besteht der wesentliche Einfluss der Systemgröße auf die Ergebnisse der Simulationen in der Bedeutung der freien Oberfläche. Besonders wirksam sollte dieser Einfluss in dem hier vorliegenden Fall der Simulationen von einzelnen Tropfen sein, denn die Zunahme der freien Oberfläche ist hier besonders ausgeprägt. Ein Phasenübergang von einer festen zu einer fluiden Phase beginnt an der Oberfläche des Systems; liegt also kein *bulk*-System vor, sondern wie hier ein System bestehend aus einem einzelnen Tropfen, ist zu erwarten, dass der Phasenübergang bei der Simulation sehr kleiner Tropfen bei Temperaturen erfolgt, die unterhalb des zu erwartenden Schmelz- bzw. Sublimationspunkts zu finden sind. Mit zunehmender Tropfengröße sollten sich die Temperaturen des Phasenübergangs den realen Werten für ein *bulk*-System annähern. Durch die in Abbildung 5.23 wiedergegebenen Graphen wird diese Erwartung bestätigt.

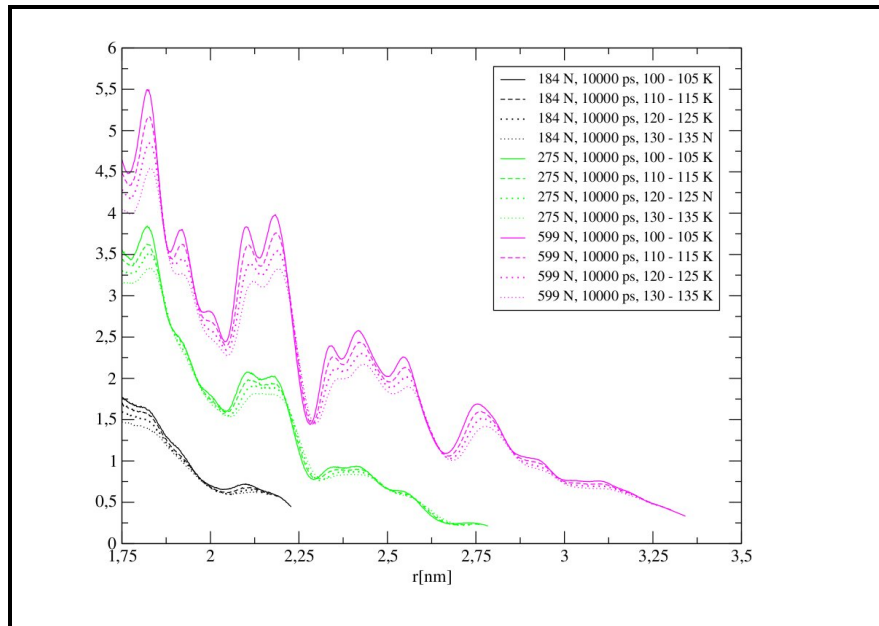


Abb. 5.22.: *rdf-Ausschnitt, massenloser Wechselwirkungspunkt, 599 Teilchen, 10000 ps*

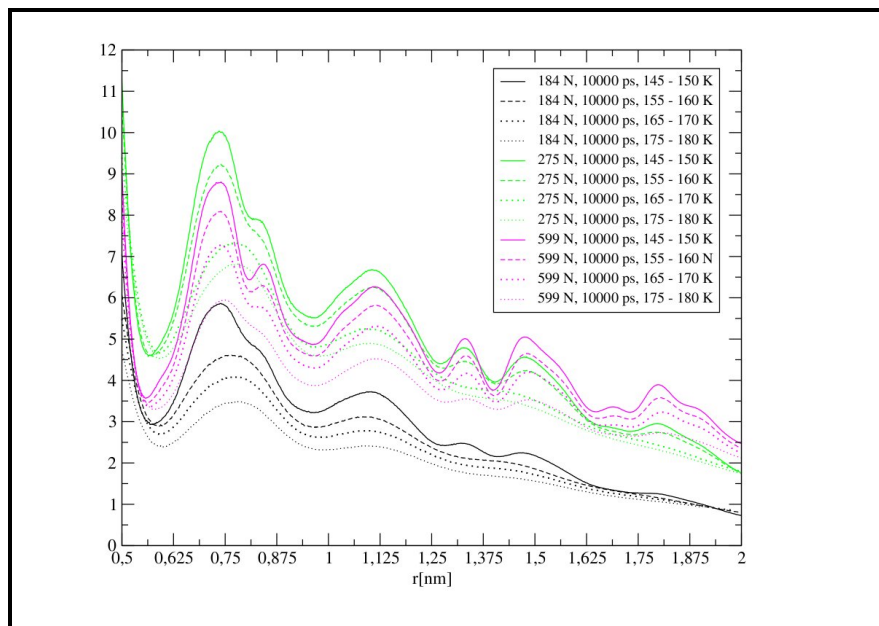


Abb. 5.23.: *rdf-Ausschnitt, C-Atome, 599 Teilchen, 10000 ps*

5. Kristallartige Strukturen

Betrachtet man die radialen Dichteverteilungsfunktionen unterhalb der Temperaturen des zu erwartenden Fest-Fluid-Übergangs für die verschiedenen Systemgrößen, ist zu erkennen, dass die entsprechende Abnahme der Bandenstruktur in den kleineren Systemen bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Im Fall des aus 599 Teilchen bestehenden Systems sind auch bei 180 K einige Banden noch nicht vollständig verschwunden. Für den nur aus 184 Teilchen bestehenden Tropfen sind die entsprechenden Banden bereits in dem Graphen für einen Temperaturbereiche 155 - 160 K nicht mehr zu erkennen. Für den aus 275 Teilchen bestehenden Tropfen erfolgt das Verschwinden der entsprechenden Banden bei etwas höheren Temperaturen.

5.1.4. Verhalten des Systems bei Temperaturen oberhalb von 200 K

Im Temperaturbereich oberhalb von 200°C zeigt das System nicht das aufgrund der physikalischen Daten zu erwartende Verhalten. Sowohl Schmelzpunkt, Sublimationspunkt als auch Siedepunkt liegen unterhalb von 200K; das System sollte bei Temperaturen oberhalb von 200K also gasförmig sein. Dies ist nicht zu beobachten. Am deutlichsten zu erkennen ist die Tatsache, dass kein Gas vorliegt, in der Darstellung der Trajektorie. In den folgenden Abbildung 5.24, 5.25, 5.26 sind einzelne Punkte der Trajektorien bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 300 K wiedergegeben.

Unterhalb von 170 - 180 K ist das System, wie aus den radialen Dichteverteilungsfunktionen (Abschnitt 5.1.2) und der Betrachtung der Simulation selbst (Abb. 5.24) deutlich zu erkennen ist, eindeutig ein Feststoff. Es liegt eine kristalline Struktur mit einer Fernordnung vor. Bei Temperaturen zwischen 170 und 180 K beginnen vereinzelt einige Moleküle, sich von der Oberfläche zu lösen (Abb. 5.25), doch auch hier ist noch eindeutig eine Fernordnung zu erkennen.

Bei einer Temperaturerhöhung auf über 180K geht die Fernordnung verloren, jedoch ist auch hier noch eine abgegrenzte Phase zu erkennen (Abb. 5.26); es liegt also kein Gas vor.

Erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung sollte das System endgültig in die Gasphase übergehen. Auf das Vorliegen eines Gases ist jedoch bei der Betrachtung der Darstellung der Trajektorien kein Hinweis zu erkennen. Bei Temperaturen oberhalb von 220 K erkennt man, dass wahrscheinlich flüssige und feste Phase nebeneinander vorliegen (Abb. 5.27, 5.28). Es liegen verschiedene Bereiche unterschiedlicher Größe mit jeweils stark unterschiedlichen Dichten vor. Diese Bereiche verschieben sich bei weiterer Temperaturerhöhung gegeneinander, jedoch ist allenfalls eine Vergrößerung der gasförmigen Phase und eine bessere Durchmischung beider Phasen zu erkennen, jedoch kein vollständiger Übergang in die Gasphase.

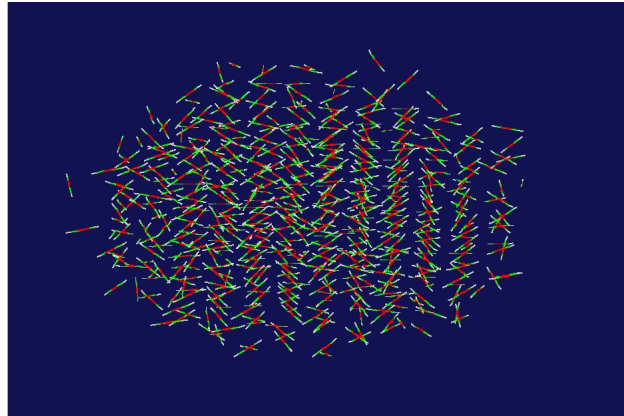


Abb. 5.24.: Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, < 170 K

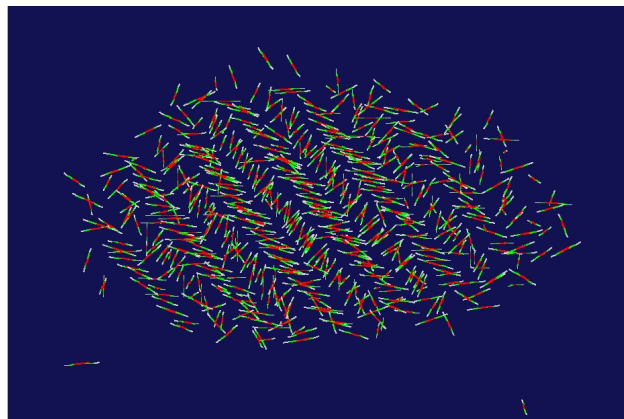


Abb. 5.25.: Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, 170 - 180 K

Das hier zu beobachtende Verhalten ist also unphysikalisch und weicht von dem Verhalten des realen Systems ab. Da sich das hier verwendete Potential bis jetzt als recht zuverlässig bei der Wiedergabe der realen Verhältnisse erwiesen hat, ist die Ursache wahrscheinlich woanders zu suchen. Eine mögliche Erklärung ist zu finden, wenn man den Druck- und Volumenverlauf während der Simulation analysiert. Die vorliegenden Simulationen wurden in einem *NPT*-System durchgeführt. Es wurde also mit einer Druckkopplung gearbeitet, was zu einem konstanten Druck während der gesamten Simulationsdauer und einer ständigen Anpassung des Volumens führen sollte. Dabei sollte das Volumen beim Übergang in die Gasphase um ein Vielfaches zunehmen; das ist nicht zu beobachten.

5. Kristallartige Strukturen

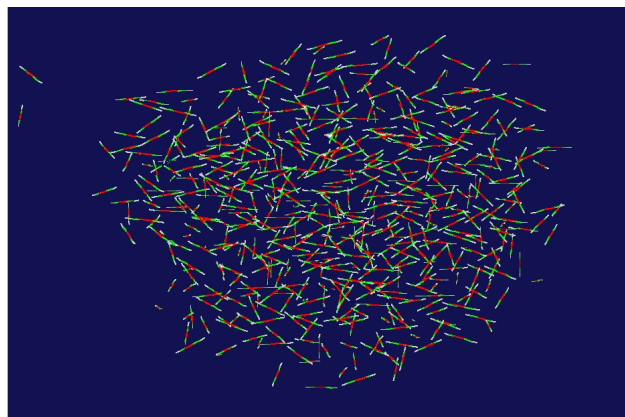


Abb. 5.26.: *Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 180 K*

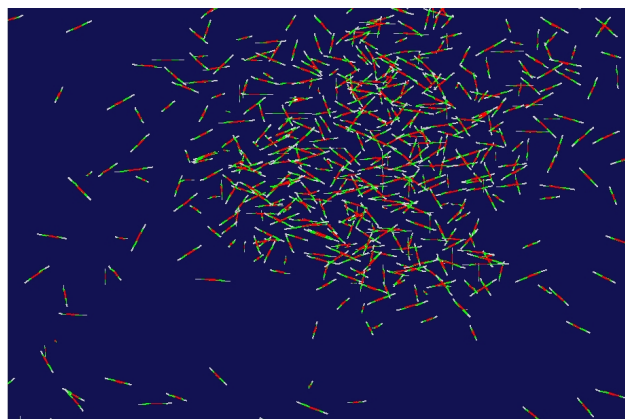


Abb. 5.27.: *Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 220 K*

Zur genaueren Untersuchung dieses Phänomens wurde der Verlauf des Drucks und des Volumens in Abhängigkeit von der Zeit (Temperatur) aufgenommen (Abb. 5.29). Bis zu Temperaturen unterhalb von 220K (300ps) ist die Druckkonstanz in etwa gegeben. Oberhalb dieser Temperatur versagt der Algorithmus im vorliegenden Fall. Unabhängig von der Simulationsdauer werden die Druckschwankungen geringer und der Durchschnittswert des Drucks steigt an. Weiterhin ist zu beobachten, dass bei den Simulationen von einer Dauer von 5000 bzw. 10000ps eine Verringerung des Volumens bis etwa zu dem Punkt, an dem die Druckkopplung versagt, vorliegt. Danach steigt das Volumen wieder. Das Versagen der Druckkopplung führt dazu, dass ein Übergang in die Gasphase nicht erfolgen

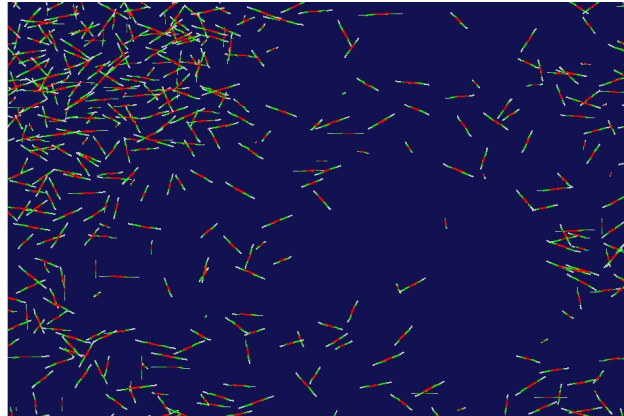


Abb. 5.28.: Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, > 220 K

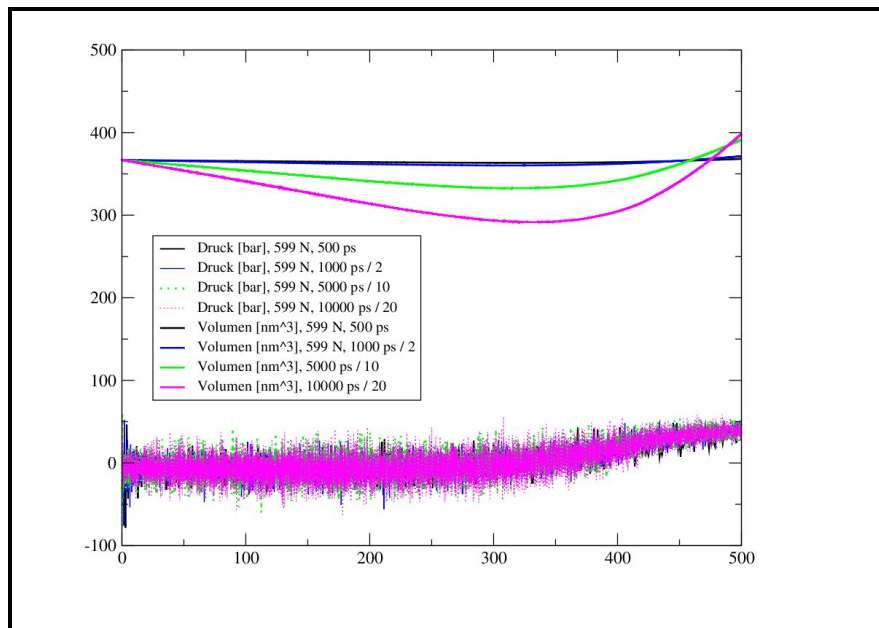


Abb. 5.29.: Druck und Temperaturverlauf für Acetylen, 100 bis 300 K, 599 Teilchen

kann. Es bildet sich, wie aus der Darstellung der Trajektorien (Abb. 5.27, 5.28) zu erkennen, eine Phase, in der Flüssigkeit und Gas nebeneinander existieren. Bei einer weiteren Temperatursteigerung steigt der Druck weiter, bis man in einen Bereich von fast 50 bar gelangt.

5. Kristallartige Strukturen

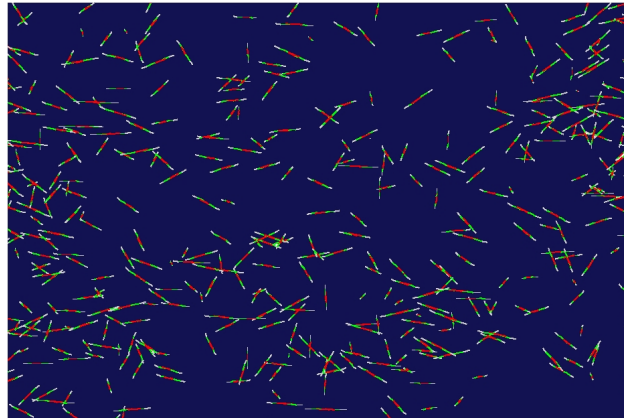


Abb. 5.30.: Ausschnitt aus der Darstellung der Trajektorie für Acetylen, Simulation von 100 bis 300 K, 300 K

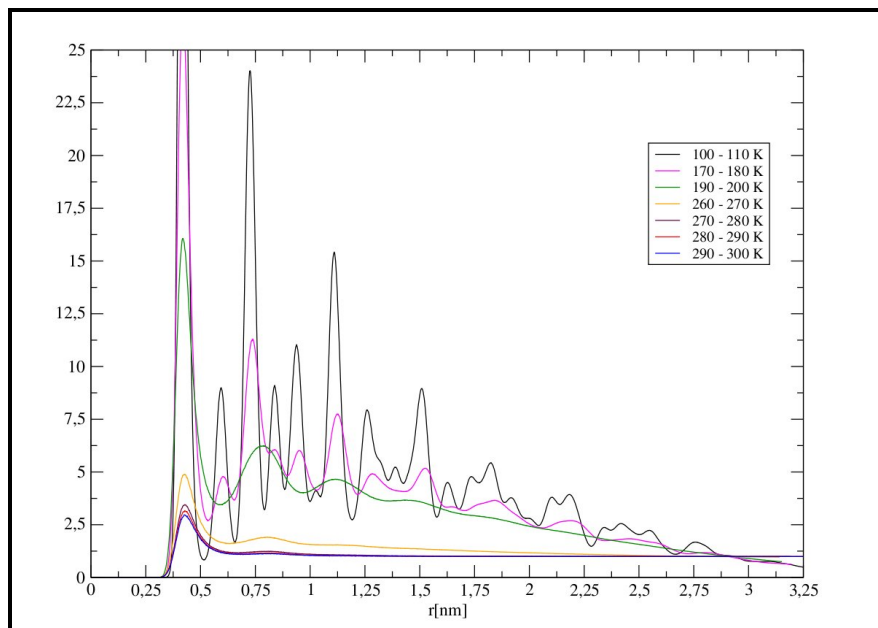


Abb. 5.31.: radiale Dichteverteilungsfunktion, Acetylen, 100 - 300 K, 599 Teilchen

Am Ende dieser Simulation liegt also ein System vor, das eine Temperatur von 300K und einen Druck von 50bar aufweist. Damit wurde ein Bereich erreicht, der dem kritischen Wert des Acetylen nahe kommt. Die kritische Temperatur beträgt 310 K und der kritische Druck beträgt 60,5 bar. Oberhalb dieses Punktes können Gasphase und flüssige

Phase nicht mehr voneinander unterschieden werden. Bei der Annäherung an diesen Punkt nähern sich die Dichten beider Phasen einander an. Bestätigt wird diese Vermutung bei Betrachtung der Darstellung der Trajektorie gegen Ende der Simulation. Bei Temperaturen knapp unterhalb von 300 K sind keine unterschiedlichen Bereiche mehr zu erkennen (Abb. 5.30).

Ebenso ist aus den radialen Verteilungsfunktionen zu erkennen, dass bei Temperaturen oberhalb von 260 K nur noch eine Bande vorliegt (Abb. 5.31). Dies bestätigt, dass in diesem Temperaturbereich keinerlei Struktur mehr vorliegt.

5.1.5. Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Simulationen führen zusammengefasst zu folgenden Ergebnissen:

- Bei Temperaturen oberhalb von 200°C zeigt das simulierte System aus den dargelegten Gründen ein als unphysikalisch anzusehendes Verhalten. Da jedoch für diese Arbeit hauptsächlich der Fest-Fest-Übergang von Interesse war, wurde dies nicht weiter verfolgt und nicht versucht, die Simulation durch Abwarten der Einstellung eines Gleichgewichts physikalisch korrekt zu beschreiben.
- Mit Hilfe der Analyse der Zeitabhängigkeit der Energie, der Enthalpie und der radialen Dichteverteilungsfunktion ist eine Zuordnung der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung möglich.
- Eine Erhöhung der Simulationsdauer führt zu einer Reduktion der statistischen Fehler.
- Mit zunehmender Tropfengröße nähern sich die Temperaturen der Phasenübergänge den realen Werten an.

5.2. Übergang von Clustern zu Mikrokristallen am Beispiel der Acetylen-Benzol-Spezies

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Simulationen war es, Informationen darüber zu erhalten, ab welcher Anzahl von Molekülen sich die Acetylen-Benzol-Einheiten nicht mehr wie Cluster, sondern eher wie Mikrokristalle verhalten. Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben weisen die Acetylen-Benzol-Cluster, die die in der Kristallstruktur wiederkehrenden linearen Acetylen-Benzol-Einheiten enthalten, zwar eine kinetische Hemmung bezüglich der Umlagerung in die energetisch bevorzugten Cluster auf, sind jedoch i.d.R energetisch weit oberhalb der stabilsten Clusterstrukturen zu finden

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde wie folgt vorgegangen: Es wurden Simulation der verschiedenen durch Ausschnitte aus der Kristallstruktur repräsentierten $B_{22}Ac_2$ -Tetramere und $B_{24}Ac_4$ -Oktamere durchgeführt, weiterhin Simulationen eines Hexamers und eines Dodekamers. Ausgehend von diesem Dodekamer wurden durch Vervielfältigung dieser Einheit, Einheiten zunehmender Größe aufgebaut (Abb. 5.32). In den im Weiteren verwendeten Abkürzungen steht "D" für Aggregate, die durch Vervielfältigung der Dodekamereinheit erhalten wurden. "X", "Y" bzw. "Z" deuten an, in welche Richtung die Vervielfältigung erfolgte. Damit steht z.B. DXZX für ein Aggregat, das durch Verdopplung der Dodekamereinheit in X-Richtung, Verdopplung dieser Einheit in Z-Richtung und weiterer Verdopplung der so erhaltenen Einheit in X-Richtung erfolgte.

Tab. 5.2.: Startstrukturen der Acetylen-Benzol-Einheiten (M =Moleküle)

Tetramer 1	Tetramer 2	Tetramer 3	Hexamer	Oktamere	Dodekamer
DX	DY	DZ	DXY	DXZ	DYZ
24 M	24 M	24 M	48 M	48 M	48 M
DXZX		DXZXY		DXZXYZ	
96 M		192 M		384 M	

Ausgehend von 10 K wurde die Simulationstemperatur in 40-Grad-Schritten erhöht und der zeitabhängige Verlauf der potentiellen Energie untersucht. Dabei sollte im Fall einer Umlagerung der Ausgangsstruktur ein Abfall der potentiellen Energie zu beobachten sein (nach einem temperaturbedingten Anstieg). Beim Auftreten einer Umlagerung einer Spezies bei einer bestimmten Temperatur wurde auf eine weitere Temperatursteigerung verzichtet. In den Abbildung innerhalb der folgenden Abschnitte ist jeweils die am Ende der Simulation beobachtete Struktur abgebildet. Diese ist nicht zwangsläufig als energetisch günstigste Zielstruktur anzusehen. Da das Ziel der hier durchgeführten Analyse die Beantwortung der Frage war, ob eine clusterartige Umlagerung erfolgt und nicht, wie genau diese Struktur aussieht, wurde auf eine genauere Untersuchung der Endstruktur verzichtet.

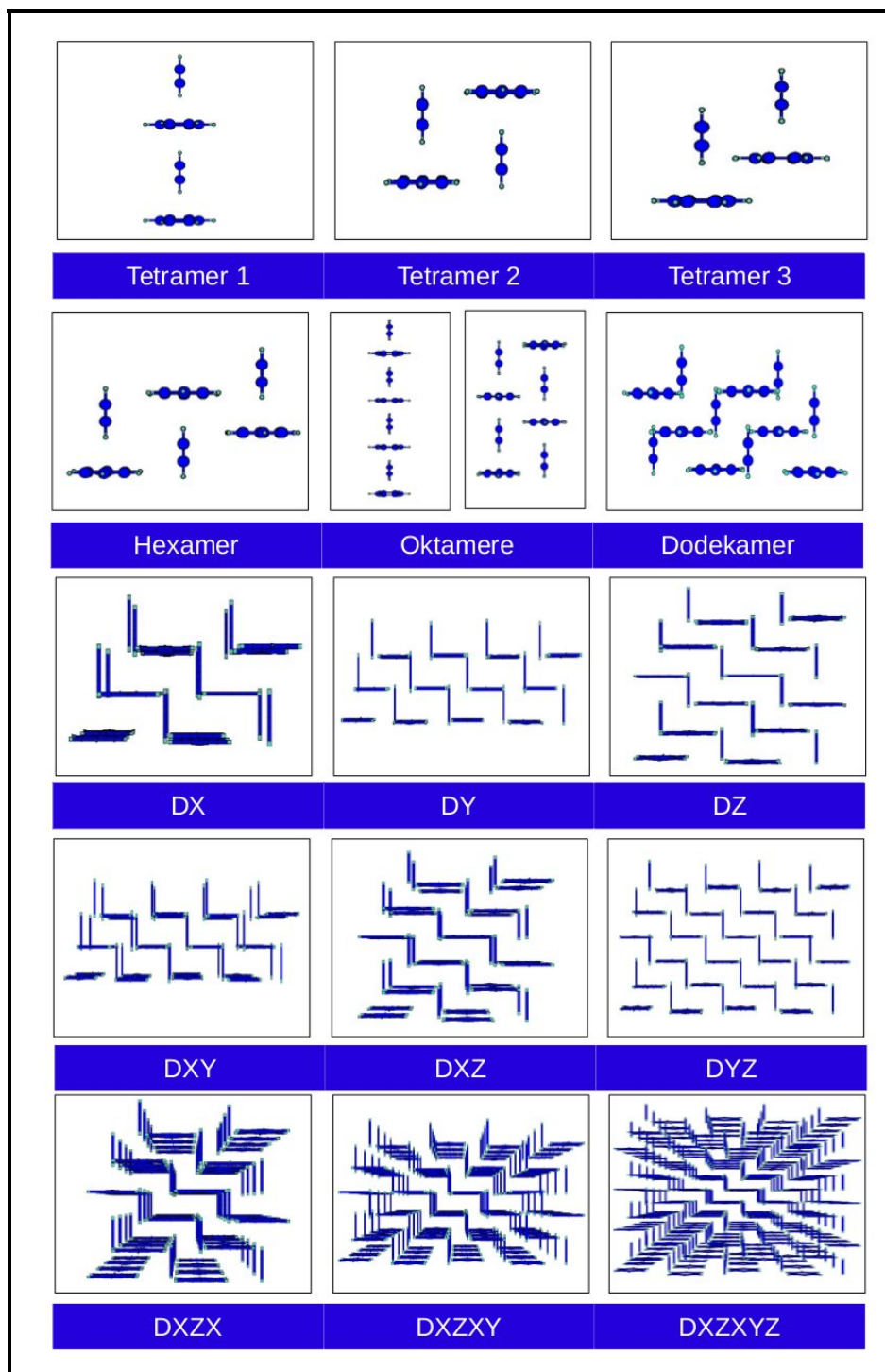


Abb. 5.32.: Startstrukturen der Acetylen-Benzol-Einheiten

5. Kristallartige Strukturen

Weiterhin ist bei allen Auftragungen zu berücksichtigen, dass die potentielle Energie bei Temperaturerhöhung - sofern keine Umlagerung erfolgt - steigen muss, da die Moleküle dann wegen der größeren Schwingungsamplituden im Mittel weiter voneinander entfernt sind.

5.2.1. Tetramere, Oktamere, Hexamer und Dodekamer

In der Abbildung 5.33 ist der zeitabhängige Verlauf der potentiellen Energie der drei verschiedenen Tetramere während der Simulationen bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten) wiedergegeben. Die Tetramere 2 und 3 zeigen bereits bei 10 K eine sehr schnell erfolgende Umlagerung in eine energetisch günstigere Struktur (Absch. 4.3.3.2). Beide Zielstrukturen sind jedoch nicht identisch und entsprechen nicht dem energetischen Minimum. Das Tetramer 3, das einer linearen Verknüpfung von Acetylen- und Benzol-Einheiten entspricht, bleibt jedoch stabil. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 50 K lagern letztendlich jedoch alle drei Tetramerstrukturen in die energetisch günstigste Struktur um (Abschnitt 4.3.3.2).

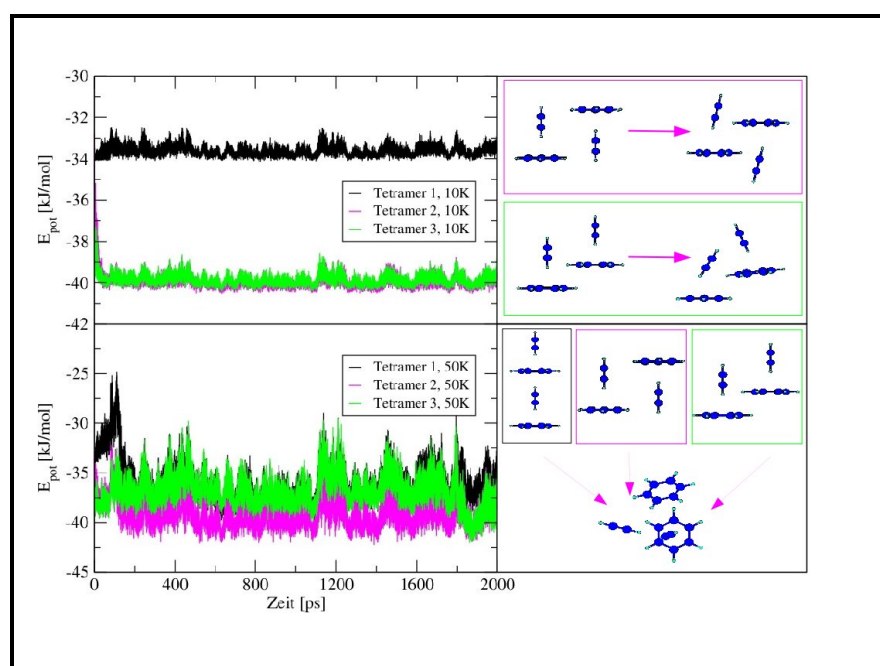


Abb. 5.33.: Verhalten der Acetylen-Benzol-Tetramere bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Auch wenn die untersuchten Strukturen aufgrund ihrer geringen Größe, wie zu erwarten,

noch eindeutig cluster-artiges Verhalten zeigen, ist auch hier bereits die Begünstigung, der linearen Strukturelemente zu erkennen. Die im Fall der Tetramere 2 und 3 zu beobachtenden Umlagerungen entsprechen nur einer geringfügigen Verschiebung der Moleküle gegeneinander und erst bei einer Temperatur von 50 K erfolgt in allen drei Fällen eine Umlagerung in das energetische Minimum.

Die Abbildung 5.34 zeigt das Verhalten der beiden ausgewählten Oktamerstrukturen bei 10 K und 50 K. Auch hier zeigt sich noch einerseits das cluster-artige Verhalten der Strukturen, jedoch auch andererseits die Begünstigung der linearen Acetylen-Benzol-Einheiten.

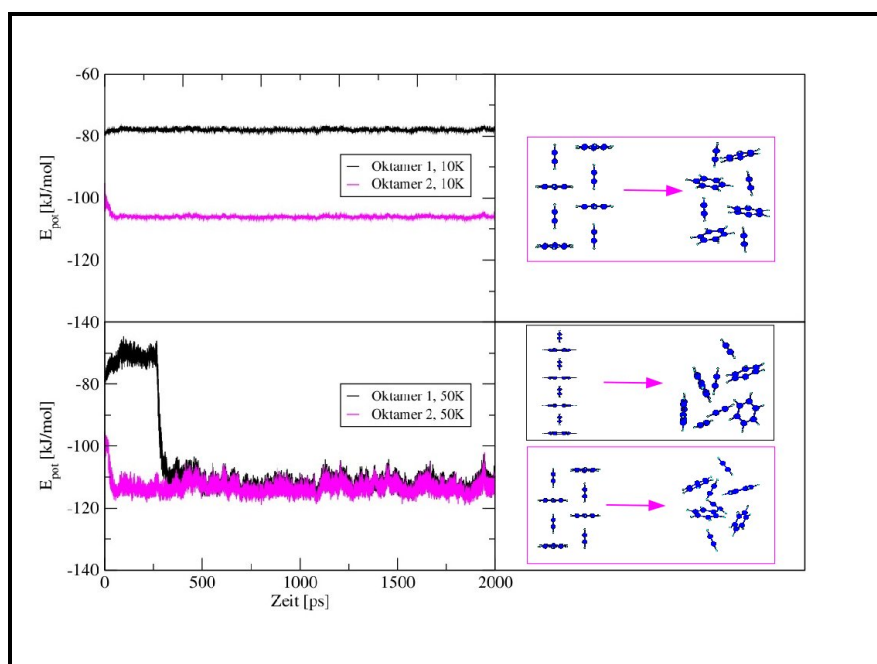


Abb. 5.34.: Verhalten der Acetylen-Benzol-Oktamere bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Bei einer Simulationstemperatur von 10 K bleibt die, eine lineare Verknüpfung aufweisende Struktur, trotz ihres geringeren Betrags der potentiellen Energie noch stabil. Obwohl diese Geometrie eine erheblich geringere Gesamtanzahl an Wechselwirkungen aufweist, liegt eine kinetische Hemmung bezüglich einer Umlagerung in das energetische Minimum vor. Das zweite Oktamer weist bei dieser Temperatur nur eine Umlagerung auf, die einer geringfügigen Verschiebung der Moleküle gegeneinander unter Ausbildung zusätzlicher Wechselwirkungen entspricht. Erst bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 50 K lagern beide Strukturen unter Energiegewinn vollständig um.

5. Kristallartige Strukturen

Das Hexamer (Abb. 5.35) weist die komplette, im Kristall wiederkehrende Struktureinheit auf, jedoch, ebenso wie das Dodekamer (Abb. 5.35), keine lineare Verknüpfung mehrerer Acetylen-Benzol-Einheiten. Beide Strukturen zeigen bereits bei 10 K eine Umlagerung unter Gewinn an potentieller Energie.

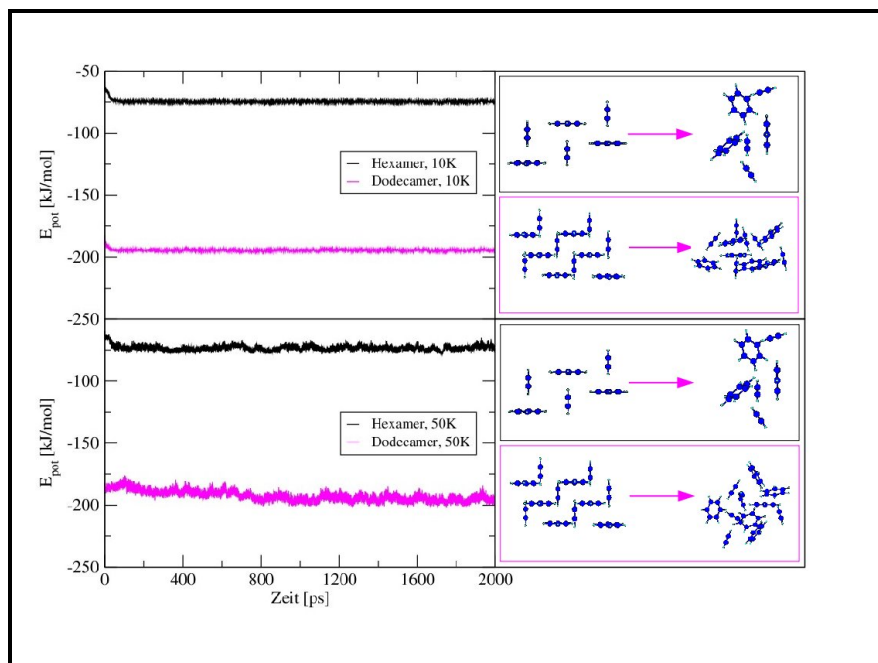


Abb. 5.35.: Verhalten des Acetylen-Benzol-Hexamers und -Dodekamers bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Zusammenfassend kann jedoch bereits an dieser Stelle folgendes festgehalten werden: Die kinetische Stabilität einer Struktur ist hier stark von der Länge der linearen Verknüpfung der $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Kontakte abhängig. Die Größe der Struktur hat geringeren Einfluss.

5.2.2. DX, DY, DZ, DXY, DXZ, DYZ

Der Aufbau der mit DX, DY bzw. DZ bezeichneten Geometrien basiert auf einer Verdopplung der Dodekamereinheit in X-, Y- bzw. Z-Richtung. Nur im Fall der Ausdehnung der Struktur in die hier mit Z bezeichneten Richtung vergrößert sich die Länge der linearen Acetylen-Benzol-Verknüpfungen. Da letztere ein von den anderen beiden abweichendes Verhalten aufweist, wird diese gesondert betrachtet.

DY weist in seiner Startstruktur einen geringeren Betrag der potentiellen Energie als DX auf (Abb. 5.36); beide wiederum einen geringeren Betrag als DZ (Abb. 5.37).

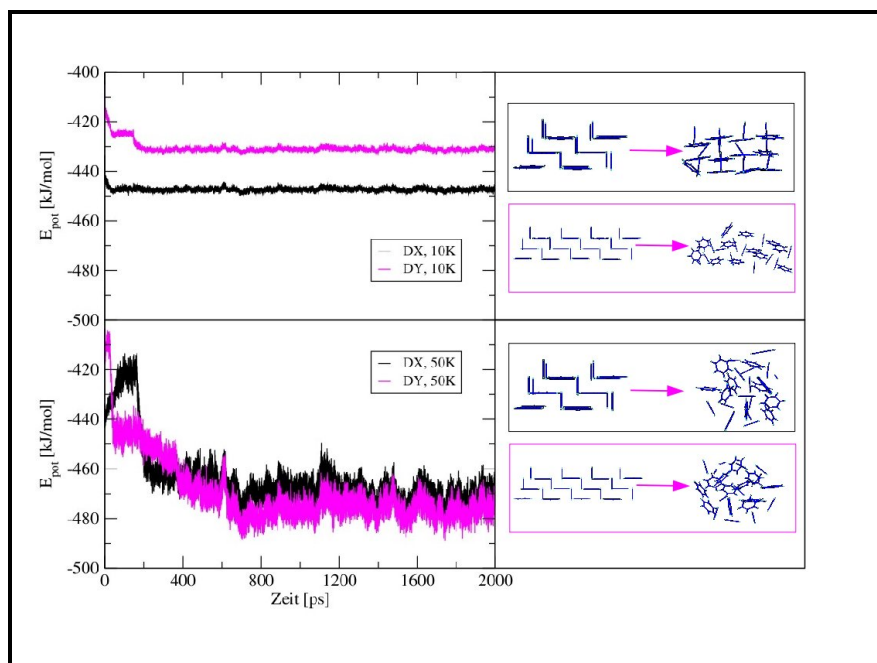


Abb. 5.36.: Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DX und DY bei 10 K (oben) und bei 50 K (unten), E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

DX zeigt bei 10 K nur eine geringfügige Verschiebung einiger Moleküle gegeneinander, was auch nur zu einem geringen Gewinn an potentieller Energie führt. DY zeigt bei dieser Temperatur zwar noch keine Umlagerung in eine tatsächlich cluster-artige Struktur, die Umorientierung innerhalb der Struktur ist jedoch größer, ebenso der Energiegewinn. Bei einer Temperaturerhöhung auf 50 K zeigen beide Strukturen eine komplette Umlagerung in cluster-artige Strukturen und weisen somit einen stärkeren Gewinn an potentieller Energie auf. Es zeigt sich also, dass die Ausdehnung der Struktur in X-Richtung zu einer stärkeren Begünstigung führt als die Ausdehnung in Y-Richtung.

Eine Richtungsabhängigkeit der Stabilität zeigt sich noch stärker bei Betrachtung der Struktur DZ. Im Fall von DZ kann erst bei einer Simulationstemperatur von 90 K eine vollständige Umlagerung der Struktur unter Energiegewinn beobachtet werden.

5. Kristallartige Strukturen

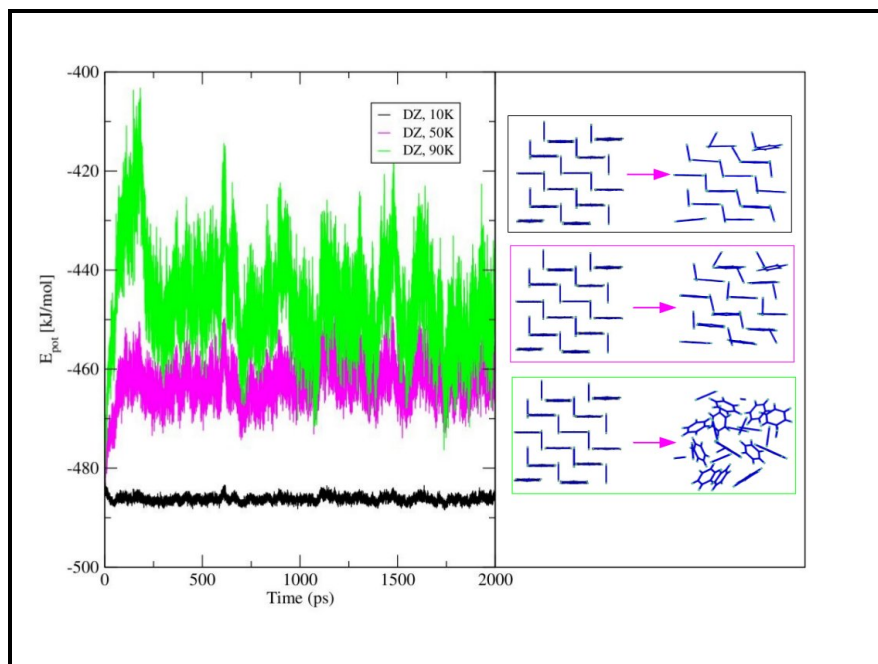


Abb. 5.37.: Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DZ bei 10 K, 50 K und 90 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Auch im Fall der aus 24 Molekülen aufgebauten Strukturen setzt sich also die bereits bei den kleineren Einheiten gemachte Beobachtung fort: Eine Verlängerung der Verknüpfung der linearen Acetylen-Benzol-Einheiten bewirkt eine stärkere Stabilisierung gegenüber Umlagerungen der entsprechenden Struktur als eine Vergrößerung in andere Richtungen.

Im nächsten Schritt wurde die Struktureinheit des Dodekamers jeweils in zwei Richtungen verdoppelt und dadurch Struktureinheiten aus jeweils 48 Molekülen erhalten. Auch hier ist wieder zu beobachten, dass zwar die zunehmende Größe der Einheit eine Stabilisierung der Struktur bewirkt, jedoch immer noch eine starke Richtungsabhängigkeit besteht (Abb. 5.38 und 5.39).

Bei einer Simulationstemperatur von 10 K zeigen alle drei Strukturen nur eine Verschiebung der Moleküle an der Oberfläche der Einheit, was nur zu einer geringen Erhöhung des Betrags der potentiellen Energie führt. Im Fall von Einheiten mit 48 Molekülen sind diese Strukturen bei 10 K also als stabil anzusehen. Bei einer Erhöhung der Simulationstemperatur auf 50 K zeigt einzig die DXY-Struktur eine vollständige und eindeutige Umlagerung. Erst bei einer Simulationstemperatur von 90 K lagern sich alle drei Strukturen um.

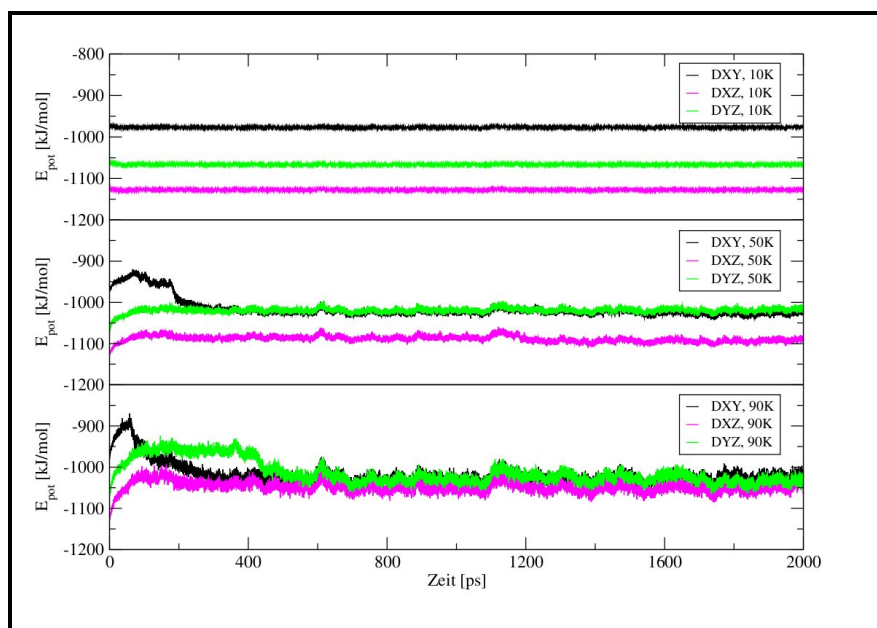


Abb. 5.38.: Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DXY, DXZ und DYZ bei 10 K (oben), 50 K (Mitte) und 90 K (unten) (a), E_{pot} vs t

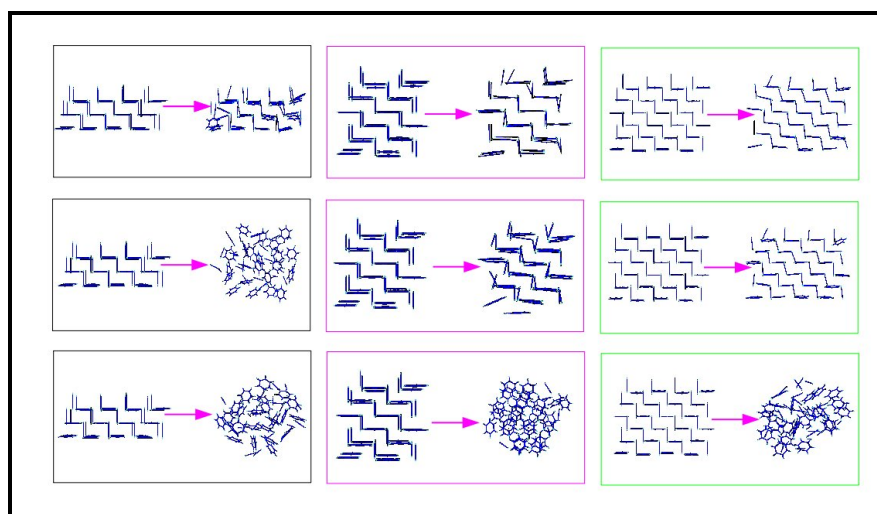


Abb. 5.39.: Verhalten der Acetylen-Benzol-Aggregate DXY, DXZ und DYZ bei 10 K (oben), 50 K (Mitte) und 90 K (unten) (b), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen

5. Kristallartige Strukturen

5.2.3. DXZX, DXZXY und DXZXYZ

Ausgehend von der mit DXZ bezeichneten Struktur wurde diese Einheit nacheinander in X- (DXZX), Y- (DXZXY) und Z-Richtung (DXZXYZ) verdoppelt. Dadurch wurden Strukturen erhalten, die aus 96, 192 bzw. 384 Molekülen aufgebaut sind. Aufgrund der bisher gemachten Beobachtungen wurde die Steigerung der Simulationstemperaturen bis 130 K weitergeführt.

In den folgenden drei Abbildungen (5.40, 5.41, 5.42) ist das zeitabhängige Verhalten der potentiellen Energien der als DXZX, DXZXY und DXZXYZ bezeichneten Einheiten und die jeweilige Endstruktur bei Simulationstemperaturen von 10 K, 50 K, 90 K und 130 K dargestellt. Sowohl im Fall von DXZX und DXZXY ist bei höheren Temperaturen noch eine deutliche, vollständige Umlagerung und nach einem temperaturbedingten Anstieg der Werte potentiellen Energie ein Abfall derselben zu erkennen. Das Verhalten der größten Struktur unterscheidet sich davon.

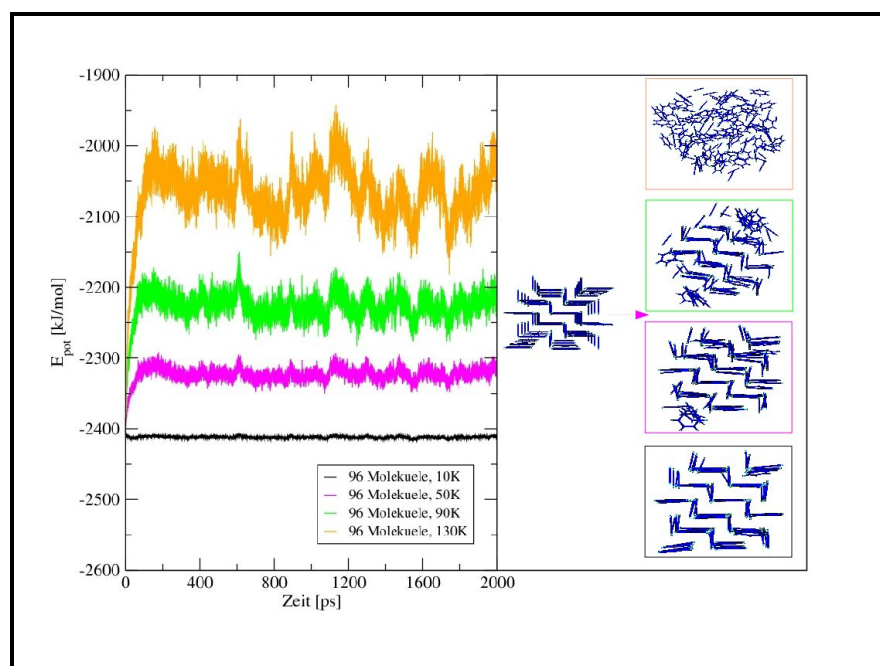


Abb. 5.40.: Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZX bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Im Fall von DXZX ist die Struktur bei 10 K und bei 50 K als stabil anzusehen. Der Wert der potentiellen Energie zeigt bei beiden Temperaturen keinen deutlichen Abfall. Die Veränderung der Struktur ist aufgrund der Betrachtung der vollständigen Trajektorie hier nur als vorübergehende Schwankung anzusehen. Bei einer Simulationstemperatur von

90 K sind deutliche Oberflächeneffekte zu beobachten, die sich jedoch aufgrund der geringen Größe der Struktur bis ins Innere fortsetzen. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 130 K ist eine vollständige Umlagerung der Struktur verknüpft mit starken Schwankungen der potentiellen Energie zu beobachten.

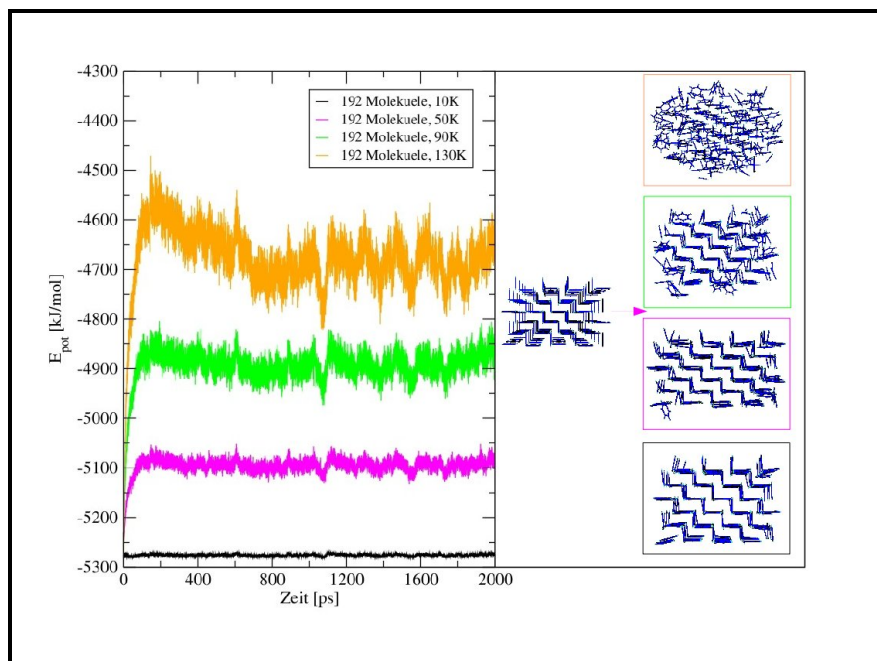


Abb. 5.41.: Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXY bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

Bei einer Vergrößerung der Struktur DXZX auf 192 Moleküle (DXZXY) sind im Wesentlichen die gleichen Tendenzen zu beobachten. Auch hier bleibt die Struktur im Inneren der Einheit bei 90 K weitestgehend stabil und es ist kein deutlicher Abfall der Werte der potentiellen Energie zu beobachten.

Im Fall der aus 384 Molekülen bestehenden Einheit DXZXYZ zeigt sich ein deutlicheres Bild. Bis zu der Simulationstemperatur von 130 K sind nur Effekte an der Oberfläche der Struktureinheit zu beobachten. Diese nehmen zwar mit steigender Temperatur zu, setzen sich jedoch auch bei 130 K nicht bis ins Innere der Struktur fort. Weiterhin ist nach dem temperaturbedingten Anstieg der potentiellen Energie, kein, auf eine Umlagerungen hinweisender, Abfall zu beobachten. Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Strukturänderungen (Abb. 5.43) sollte hier die Schlussfolgerung zulassen, dass ab dieser Größe der Acetylen-Benzol-Einheit nicht mehr von cluster-artigen Umlagerungen zu sprechen ist. Hier wirken auch bei einer Temperatur von 130 K nur Oberflächeneffekte, die sich nicht bis in das Innere der Struktur fortsetzen können. Damit kann diese Struktur mit Recht als mikrokristallin bezeichnet werden.

5. Kristallartige Strukturen

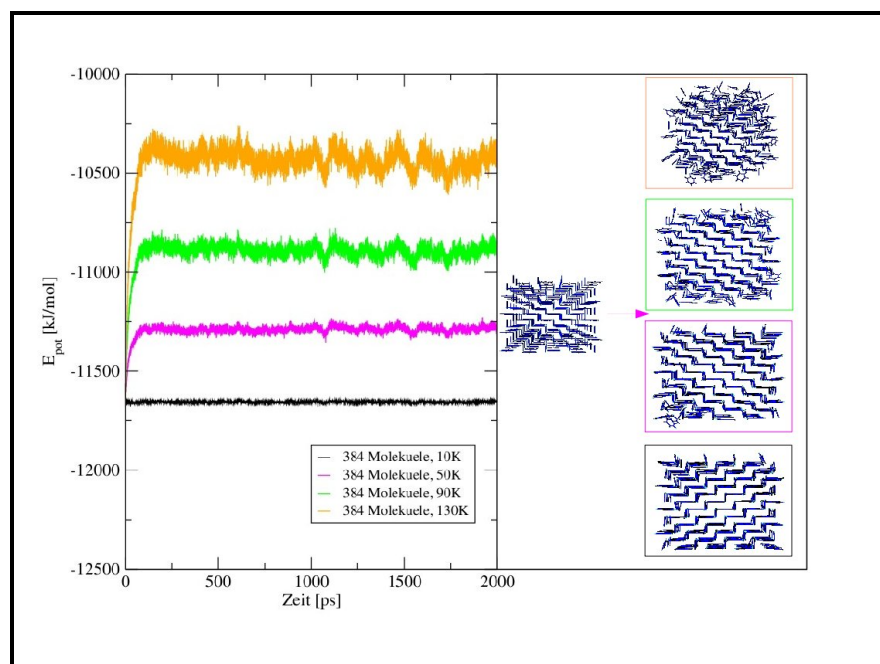


Abb. 5.42.: Verhalten des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXYZ bei 10 K, 50 K, 90 K und 130 K, E_{pot} vs t (links), bei der entsprechenden Temperatur auftretende Umlagerungen (rechts)

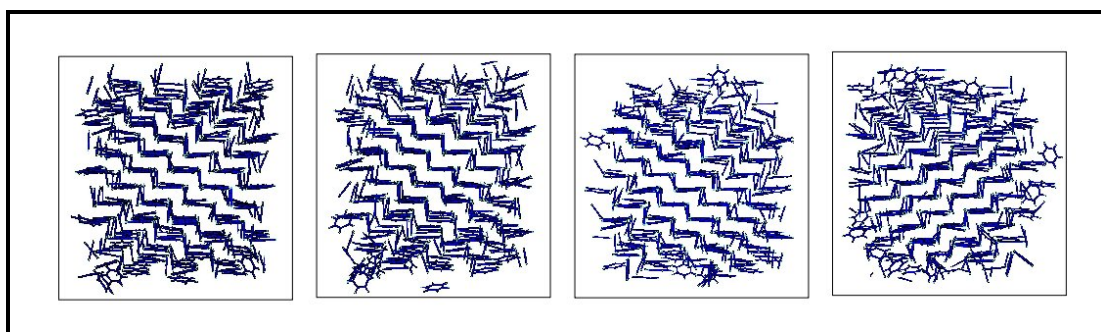


Abb. 5.43.: Struktur des Acetylen-Benzol-Aggregats DXZXYZ nach 50 ps, 100 ps, 500 ps und 1000 ps

5.2.4. Zusammenfassung

Die Untersuchung der im Kristall enthaltenen Struktureinheiten zunehmender Größe lassen folgende Schlussfolgerungen zu: In kleinen cluster-artigen Einheiten wie dem Tetramer und dem Oktamer ist die Umlagerung in energetisch begünstigte Strukturen kinetisch

gehemmt. Bei Vergrößerung der Strukturen zu Einheiten bestehend aus 24 bzw. 48 Molekülen zeigt sich eine Richtungsabhängigkeit der Stabilität. Begünstigt sind dabei Strukturen, die eine möglichst große Ausdehnung der linearen Acetylen-Benzol-Einheiten aufweisen. Weiterhin zeigt sich für die aus 384 Molekülen aufgebaute Einheit ein Verhalten, dass eher typisch für kristallartige Strukturen als für Cluster ist. Zusammengefasst weisen diese Beobachtungen auf eine entscheidende Begünstigung der T-förmigen Acetylen-Benzol-Verknüpfung, wie sie auch im Acetylen-Benzol-Cokristall beobachtet wird, gegenüber anderen Verknüpfungsarten hin.

5.3. Energetische Begünstigung der reinen bzw. der gemischten Spezies

Die im Folgenden beschriebenen Berechnungen dienen der Untersuchung der Fragestellung, ob der bei der Bildung des gemischten Dimers beobachtete Energiegewinn gegenüber den reinen Dimeren, sich bei der Bildung größerer Cluster, bzw. mikrokristallartiger Strukturen (Absch. 5.2) fortsetzt. Dazu wurden die durch eine Simulation bei 10 K erhaltenen Energien der Dimere und der jeweils beiden energetisch günstigsten Tetramere gegenübergestellt. Weiterhin wurden entsprechende Simulationen mit aus der Kristallstruktur erhaltenen Einheiten von sechs, acht, zwölf, 24 und 48 Molekülen durchgeführt, wobei jeweils das stabilste Aggregat der entsprechenden Größe gewählt wurde.

Alle Angaben in den folgenden Tabellen (5.3, 5.4 und 5.5) erfolgen in kJ/mol . Die Zahlenwerte in den mit Energiedifferenz bezeichneten Zeilen ergeben sich wie folgt:

$$\Delta E = \frac{1}{n} (2E_{Ac_n Bz_n} - E_{Ac_n} - E_{Bz_n}) \quad (5.3)$$

Tab. 5.3.: E_{pot} der Acetylen-, Benzol- und der gemischten Dimere und Tetramere

	Dimer	Tetramer 1	Tetramer 2
Acetylen	-6.37	-28.88	-28.35
Benzol	-10.83	-53.57	-47.85
Acetylen-Benzol	-11.6	-42.82	-40.76
Energiedifferenz	-3.00	-1.69	-2.66

Bei der Betrachtung der Dimerstrukturen ist eindeutig ein Energiegewinn durch die Bildung des gemischten Dimers gegenüber den beiden reinen Dimeren zu beobachten (Tab. 5.3). Berücksichtigt man die Hinweise auf die Struktur der jeweiligen Energiehyperflächen, die sich aus den verschiedenen Simulationen ergeben, sind einige weitere Hinweise auf die Ursachen der Bevorzugung dieser Struktur zu erkennen: Im Fall der Acetylen-Dimere (Absch. 3.1.1) liegt eine T-förmige Minimumstruktur vor, die über Sattelpunkte, die sich energetisch nur geringfügig von dem Minimum unterscheiden (C_{2v}), in symmetrie-äquivalente Minima umlagern kann ([256], [218], [219]). Das Benzol-Dimer zeigt drei nicht symmetrie-äquivalente, energetisch sehr ähnliche stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche (Abschnitt 4.2.1), wobei die beiden *sandwich*-artigen Strukturen energetisch begünstigt sind ([260], [261], [262]). Aufgrund der durchgeführten Simulationen konnte jedoch auf eine geringe Energiebarriere für die gegenseitige Umwandlung der Strukturen ineinander geschlossen werden. Alle hier zusammengefassten Beobachtungen weisen auf

einen flachen Verlauf der beiden Energiehyperflächen hin. Die Berechnungen der Acetylen-Benzol-Dimere zeigen ein anderes Ergebnis (Abschnitt 4.3.1): Die T-förmige Struktur stellt hier eine eindeutig bevorzugte Minimumsgeometrie dar ([277], [278]). Im Fall des gemischten Dimers ist die $\text{CH}(\text{Acetylen}) \cdots \pi(\text{Benzol})$ -Wechselwirkung gegenüber den anderen möglichen Wechselwirkungen energetisch erheblich begünstigt.

Auch bei einem Vergleich der Energien der beiden jeweils günstigsten Tetramerstrukturen ist durch die Bildung der gemischten Spezies ein Energiegewinn zu beobachten (Tab. 5.3). Beide Acetylen-Tetramere (Abschnitt 4.1.3) weisen eine maximale Anzahl (verzerrter) T-förmiger Kontakte auf und sind gegenüber den anderen untersuchten stationären Punkten erheblich begünstigt. Im Fall der Benzol-Tetramere (Abschnitt 4.2.3) liegen die Verhältnisse ähnlich. In den energetisch günstigsten Strukturen der gemischten Tetramere (Abschnitt 4.3.3.2) ist die Anzahl der Wechselwirkungen ebenfalls maximal. Da die einzelne T-förmige Acetylen-Benzol-Wechselwirkung begünstigt ist, ergibt sich hieraus durch Bildung des gemischten Tetramers ein Energiegewinn.

Tab. 5.4.: E_{pot} eines Acetylen-, Benzol- und gemischten Hexamers, Oktamers und Dodekamers

	Hexamer	Oktamer	Dodekamer
Acetylen	-56.25	-83.76	-147.56
Benzol	-98.93	-151.72	-265.89
Acetylen-Benzol	-74.73	-106.07	-194.52
Energiedifferenz	2.86	11.67	7.70

Bei einer Vergrößerung der Strukturen auf sechs, acht bzw. zwölf Moleküle ist kein Energiegewinn durch Bildung der gemischten Spezies (Tab. 5.4) zu beobachten. Ohne auf eine genaue Analyse der verschiedenen Clusterstrukturen einzugehen, kann hier auf einige gegenläufige Effekte verwiesen werden.

Da als Startgeometrien hier Ausschnitte aus der Kristallstruktur gewählt wurden, liegen in den entsprechenden Geometrien mehrere dieser Kontakte vor. Bereits bei den Simulationen der kleinen Cluster (Abschnitt 4.3) war eine kinetische Hemmung der Umlagerung der kettenförmigen Geometrien zu beobachten. Dieser Effekt scheint bei der Aneinanderreihung entsprechender Struktureinheiten ebenfalls noch gegeben zu sein, was bei einer Simulationstemperatur von 10K eine Umlagerung in andere Geometrien verhindert. Innerhalb der aus den Kristallstrukturen resultierenden Ausschnitte der reinen Spezies liegt dieser Effekt nicht vor. Es können also cluster-artige Umlagerungen erfolgen, die zu energetisch günstigeren Wechselwirkungen führen. Daraus resultiert letztendlich hier eine Begünstigung der reinen Spezies gegenüber den gemischten.

5. Kristallartige Strukturen

Tab. 5.5.: E_{pot} eines Acetylen-, Benzol- und eines gemischten Aggregats aus jeweils 24 bzw. 48 Molekülen

	24 Moleküle	48 Moleküle
Acetylen	-361.94	-822.08
Benzol	-599.31	-1387.65
Acetylen-Benzol	-486.18	-1127.51
Energiedifferenz	-5.55	-22.64

Bei einer weiteren Vergrößerung der Strukturen (Tab. 5.5) ist wieder eine Bevorzugung der gemischten Spezies zu beobachten. Geht man zu diesen Größenordnungen über, beginnt auch bei den reinen Strukturen der stabilisierende Effekt der in den Kristallstrukturen enthaltenen Geometrien zu dominieren. Da innerhalb des Acetylen-Benzol-Kristalls die stark begünstigte T-förmige Acetylen-Benzol-Wechselwirkung überwiegt, führt die Bildung der gemischten Struktur wieder zu einem Energiegewinn. Dies weist darauf hin, dass die Bildung des Cokristalls tatsächlich auf einer energetischen Begünstigung dieser Spezies beruhen könnte.

Weiterhin kann an dieser Stelle noch auf einen anderen beobachteten Zusammenhang hingewiesen werden. Sowohl im Fall des Acetylen-Dimers als auch im Fall des Benzol-Dimers existieren energetisch relativ niedrig gelegene Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche, die eine Umwandlung symmetrie-äquivalenter Minima ineinander ermöglichen. Die Energiehyperfläche des Acetylen-Benzol-Dimers weist keine solchen Sattelpunkte auf. Sowohl der reine Acetylen- als auch der reine Benzolkristall weisen Polymorphie auf. Von dem Acetylen-Benzol-Cokristall ist nur eine Kristallstruktur bekannt, was ebenfalls mit der besonderen Stabilität des auch im Cokristall dominierenden Acetylen-Benzol-Kontakts in Zusammenhang stehen sollte.

6. Zusammenfassung

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, bestand die Motivation zu dieser Arbeit darin, molekulardynamische Simulationen an Aggregaten unterschiedlicher Größe zweier Cokristallbildner unter Verwendung eines quantenmechanisch abgeleiteten Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen durchzuführen und durch deren Analyse Informationen über die Eigenschaften und das Verhalten dieser Aggregate zu erhalten. Je nach Fragestellung belief sich die Größe der Aggregate auf zwei bis fünf Moleküle, 184, 275 und 599 Moleküle und 24, 48 bis 384 Molekülen.

Die Simulationen bzw. Energieminimierungen erfolgten jeweils für unterschiedliche Dimere, Trimere, Tetramere und Pentamere sowohl der reinen Substanzen als auch der gemischten Spezies. Weiterhin wurden die Phasenübergänge der reinen Acetylen-Spezies in Form großer “Tropfen” simuliert. Abschließend wurden Simulationen gemischter Aggregate zunehmender Größe bis zum Übergang zu mikrokristallartigen Strukturen durchgeführt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Energieminimierungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Geometrieoptimierung von Kristallstrukturausschnitten liefert erste Hinweise auf die Struktur der Energiehyperflächen und Daten über die verschiedenen Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie. Ausgehend von Startgeometrien, die Ausschnitte aus den Kristallstrukturen darstellen, konnten nur in einem Teil der Fälle die absoluten Minimumstrukturen der entsprechenden Clustergrößen gefunden werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass diese Struktureinheiten durch Energiebarrieren von den absoluten Minimumstrukturen entsprechender kleiner Aggregate getrennt sind und i.d.R. nur lokalen Minima auf der Energiehyperfläche der Aggregate entsprechender Größe und Zusammensetzung ähneln. Im Fall der reinen Acetylen-Aggregate ist der dominierende Energiebeitrag die elektrostatische Energie, im Fall der reinen Benzol-Aggregate ist dies der van-der-Waals-Beitrag $E_{\text{rep+dis}}$. Ebenso nimmt der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie im Fall der gemischten Spezies mit zunehmender Anzahl der Acetylen-Acetylen-Kontakte zu.

Die Auswertung der Simulationen kleiner Cluster ermöglicht entscheidende Schlussfolgerungen bezüglich der Struktur der Energiehyperflächen und der Dominanz bevorzugter Orientierungen innerhalb der Strukturen. Die die jeweiligen Dimere repräsentierenden Energiehyperflächen sind im Fall der reinen Spezies als erheblich glatter anzusehen als die der gemischten Spezies und weisen energetisch relativ niedrig gelegene Sattelpunkte auf. Ebenso weisen die Energiehyperflächen der größeren Cluster der reinen Acetylen- bzw.

6. Zusammenfassung

Benzol-Aggregate einen eher glatten Verlauf auf. In beiden Fällen existiert keine Clusterstruktur, die oberhalb von 30 K noch als stabil gegenüber einer Umlagerung in die absolute Minimumstruktur anzusehen ist; die meisten Startstrukturen zeigen bereits bei 10 K eine Umlagerung in die absolute Minimumstruktur. Im Fall der gemischten Spezies stellt sich die Situation anders dar. Hier weist bereits innerhalb der hier untersuchten kleinen Cluster, die im Cokristall wiederkehrende, alternierend lineare Verknüpfung eine entscheidend erhöhte Stabilität gegenüber Umlagerungen in kompakte und energetisch tiefer liegende Clusterstrukturen auf. Also sind diese Geometrien zwar energetisch wenig begünstigt; ihr Umlagerungsverhalten deutet jedoch auf eine kinetische Hemmung der entsprechenden Vorgänge hin. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Struktur der Energiehyperflächen der gemischten Spezies mit zunehmender Clustergröße einen höheren Grad an Komplexität annimmt, wie es angesichts der steigenden Zahl an Freiheitsgraden zu erwarten war.

Die Simulationen der Acetylen-“Tropfen” unter Anwendung verschiedener Erwärmungsraten ermöglichten durch Analyse der Zeitabhängigkeit der Energie, der Enthalpie und der radialen Dichteverteilungsfunktion eine Zuordnung der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung.

Auch die Untersuchung der im Cokristall erhaltenen Struktureinheiten zunehmender Größe deuten wieder auf eine entscheidende Begünstigung der T-förmigen Acetylen-Benzol-Verknüpfungen, wie sie im Cokristall beobachtet wird, hin. In kleinen Clustereinheiten ist die Umlagerung in energetisch begünstigte Strukturen kinetisch gehemmt. Bei einer Vergrößerung der Aggregate zeigt sich eine Begünstigung der Strukturen, die eine möglichst große Ausdehnung der linearen Acetylen-Benzol-Einheiten aufweisen.

Der Vergleich größere Aggregate der reinen mit den gemischten Spezies deutet darauf hin, dass die Bildung des Cokristalls auf einer energetischen Begünstigung dieser Spezies beruhen könnte. Ebenso im Zusammenhang mit der besonderen Stabilität der den Cokristall dominierenden Struktureinheit steht die Beobachtung, dass im Cokristall bislang keine Polymorphie gefunden wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen eindeutige Hinweise auf die Strukturen der verschiedenen Energiehyperflächen kleinerer und größerer Aggregate liefern, die sonst aufwendige quantenmechanische Berechnungen erfordern würden. Weiterhin liefern die verschiedenen Analysen Argumente für die bevorzugte Bildung des Cokristalls, die sich anhand der grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies ergeben.

Eine Fortführung der hier begonnenen Arbeiten sollte einerseits in der Simulation größerer Clusterstrukturen bestehen, andererseits bietet sich die Möglichkeit der Simulation der Clusterbildung an. Weiterhin sollte beim Vorliegen weiterer Energiehyperflächen anderer Cokristallbildner ein systematischer Vergleich der verschiedenen Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf die Cokristallbildung möglich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] "Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern"
R. Hentschke, E. M. Aydt, B. Fodi, E. Stöckelmann; Wuppertal (2004)
unter: http://www.materials.uni-wuppertal.de/Skripten/Skript_Modellierung/MolModell.pdf
(abgerufen am 22.05.2013)
- [2] "Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry; Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementations" D. Marx, J. Hutter; John von Neumann Institute for Computing, Winterschool, Jülich (2000)
- [3] "Energetics and structures of small benzene clusters"
Z. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, M. Mikami, Y. Musuda; *Comp. Mat. Sci.* **4** 241 (1995)
- [4] "Supramolecular synthons in crystal engineering - a new organic synthesis"
G. R. Desiraju; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995)
- [5] "Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten"
J. M. Lehn; *Angew. Chem.* **100**, 91 (1988)
- [6] "The hydrogen bond and crystal engineering"
C. B. Aakeröy, K. R. Seddon; *Chem. Roy. Soc. Rev.* **22**, 397 (1993)
- [7] "Molekulare Erkennung in organischen Kristallen: gerichtete intermolekulare oder nichtlokalisierte Bindungen"
J. D. Dunitz, A. Gavezzotti; *Angew. Chem.* **117**, 1796 (2005)
- [8] "An overview of pharmaceutical cocrystals as intellectual property"
A. V. Trask; *Mol. Pharm.* **4**, 301 (2007)
- [9] "First principles potential for the acetylene dimer and refinement by fitting to experiments"
C. Leforestier, A. Tekin, G. Jansen, M. Herman; *J. Chem. Phys.* **135**, 234306 (2011)
- [10] *noch nicht veröffentlicht*

- [11] "An intermolecular potential for the acetylene-benzene dimer from the density functional theory combined with symmetry-adapted perturbation theory approach"
A. Tekin, G. Jansen; *noch nicht veröffentlicht*
- [12] "Cocrystallization with acetylene. The 1:1 complex with Benzene: Crystal Growth, X-Ray Diffraction and molecular simulations"
R. Boese, T. Clark, A. Gavezzotti; *Helv. Chim. Acta* **86**, 1085 (2003)
- [13] "Isomeren selektive IR-Spektroskopie von Benzol-Acetylen-Clustern: Vergleich mit der Struktur des Benzol-Acetylen-Cokristalls"
M. Busker, T. Häber, M. Nispel, K. Kleiner mann; *Angew. Chem.* **120** 10248 (2008)
- [14] "Molecular Modelling"
A. R. Leach; Addison Wesley Longman Limited, Harlow (1996)
- [15] "Molecular modelling and simulations"
T. Schlick; Springer-Verlag, New York (2002)
- [16] "Computational chemistry and molecular modelling"
K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori; Springer-Verlag, Heidelberg (2008)
- [17] "Phase transition for a hard sphere system"
B. J. Alder, T. E. Wainright; *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957)
- [18] "Studies in molecular dynamics I"
B. J. Alder, T. E. Wainright; *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959)
- [19] "Studies in molecular dynamics II"
B. J. Alder T. E. Wainright; *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1960)
- [20] "Studies in molecular dynamics III"
B. J. Alder; *J. Chem. Phys.* **40**, 2724 (1964)
- [21] "Studies in molecular dynamics IV"
W. G. Hoover, B. J. Alder; *J. Chem. Phys.* **46**, 686 (1967)
- [22] "Studies in molecular dynamics V"
B. J. Alder, W. G. Hoover, D. A. Young; *J. Chem. Phys.* **49**, 3688 (1968)
- [23] "The phase transition of hard sphere fluids"
P. Hutchinson; *Mol. Phys.* **13**, 495 (1967)
- [24] "Phase behavior of hard particles"

- J. S. van Duineveldt, H. N. W. Lekkerkerker; *J. Statis. Phys.* **78**, 103 (1994)
- [25] "Molecular dynamics study of liquid water"
A. Rahman, F. H. Stillinger; *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971)
- [26] "Philosophica naturalis principia mathematica"
I. Newton; Tomus Primus, London (1726)
- [27] "Zur Quantentheorie der Molekeln"
M. Born, R. Oppenheimer; *Ann. d. Phys.* **389**, 457 (1927)
- [28] "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins"
S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta; *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 765 (1984)
- [29] "An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids"
S. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case; *J. Comp. Chem.* **7**, 230 (1986)
- [30] "Charm: A program for molecular energy, minimization and dynamics calculations"
B. R. Brooks, R. E. Bruccelori, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus; *J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983)
- [31] "Empirical energy functions for energy minimization and dynamics of nucleic acid"
L. Nilsson, M. Karplus; *J. Comp. Chem.* **7**, 591 (1986)
- [32] "The OPLS potential functions for proteins"
W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives; *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1657 (1988)
- [33] "A consistent empirical potential for water-protein interactions"
J. Herman, H. J. C. Berendsen, W. F. vanGunsteren, J. P. M. Postma; *Biopolymers* **23**, 1513 (1984)
- [34] "On the determination of molecular fields. I"
J. E. Jones; *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 441 (1924)
- [35] "On the determination of molecular fields. II"
J. E. Jones; *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 738 (1924)
- [36] "On the calculation of certain crystal potential constants and on the cubic crystal of least potential energy"
J. E. Jones, A. E. Ingham *Proc. Roy. Soc. A* **107**, 636 (1925)
- [37] "Cohesion at a crystal surface"

- J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent; *Trans. Far. Soc.* **24**, 92 (1928)
- [38] "Cohesion"
J. E. Lennard-Jones; *Proc. Roy. Soc.* **43**, 461 (1931)
- [39] "The classical equation of state of gaseous Helium, Neon, Argon"
R. A. Buckingham; *Proc. Roy. Soc. A* **168**, 264 (1938)
- [40] "The quantum theory of atomic polarization. II"
R. A. Buckingham; *Proc. Roy. Soc. A* **160**, 94 (1937)
- [41] "The quantum theory of atomic polarization. I"
R. A. Buckingham; *Proc. Roy. Soc. A* **160**, 113 (1937)
- [42] "Computer experiments on classical fluids. I"
L. Verlet; *Phys. Rev.* **159**, 97 (1967)
- [43] "Computer experiments on classical fluids. II"
L. Verlet; *Phys. Rev.* **165**, 202 (1968)
- [44] "Computer experiments on classical fluids. III"
D. Levesque, L. Verlet; *Phys. Rev. A* **6**, 2514 (1970)
- [45] "Computer experiments on classical fluids. IV"
D. Levesque, L. Verlet; *Phys. Rev. A* **7**, 1690 (1973)
- [46] "The Potential calculations and some applications"
R. W. Hockney; *Meth. Comp. Chem.* **9**, 136 (1970)
- [47] "The leap frog algorithm and optimal control: theoretical aspects"
C. Y. Kaya, L. Noakes; *Proc 2nd Int. Conf. Opti. Tech. Appl.* **July 1-3**, 843 (1998)
- [48] "The leap frog algorithm and optimal control: background and demonstration"
C. Y. Kaya, J. L. Noakes; *Proceeding of ICOTA* (1998)
- [49] "Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik"
L. Boltzmann; *J. reine und ang. Math.* **100**, 201 (1887)
- [50] "Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, clasiifiziert nach den üblichen Singularitäten des thermodynamischen Potentials"
P. Ehrenfest; *Proc. Akad. Amsterdam* **36**, 153 (1933)
- [51] "Understanding Molecular Dynamics"

- D. Frenke, B. Smit; *Academic Press*, San Diego (1996)
- [52] "Ein mechanisches System mit quasiergodischen Bahnen"
E. Artin; *Hamb. Math. Abh.* **3**, 170 (1924)
- [53] "Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble I"
R. Lustig; *J. Chem. Phys.* **100**, 3048 (1994)
- [54] "Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble II"
R. Lustig; *J. Chem. Phys.* **100**, 3060 (1994)
- [55] "Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble III"
R. Lustig; *J. Chem. Phys.* **100**, 3068 (1994)
- [56] "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature"
H. C. Andersen; *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980)
- [57] "Molecular dynamics at constant pressure and temperature"
D. M. Heyes; *Chem. Phys.* **82**, 285 (1983)
- [58] "Long-range correlation in a closed system with applications to nonuniform fluids"
J. L. Lebowitz; *Phys. Rev.* **122**, 1675 (1961)
- [59] "Thermodynamics of small systems"
J. L. Lebowitz; *Phys. Rev.* **124**, 1674 (1961)
- [60] "Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. I"
L. R. Pratt; *J. Chem. Phys.* **74**, 1864 (1981)
- [61] "Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. II"
L. R. Pratt, S. W. Haan; *J. Chem. Phys.* **74**, 1873 (1981)
- [62] "Gromacs user manual version 4.0"
D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, C. Kutzner, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen, H. J. C. Berendsen Department of biophysical chemistry, University of Groningen ,Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands (2006)
- [63] "Unification of box shapes in molecular dynamics simulations"
H. Bekker; *J. Comp. Chem.* **18**, 1930 (1997)

- [64] “Molecular Modelling für Anwender”
R. W. Kunz; G. B. Teubner, Stuttgart (1997)
- [65] “Effect of cut-off radius of the intermolecular potential on phase equilibrium on surface tension in Lennard-Jones systems”
V. G. Baidakov, G. G. Chernykh, S. P. Protsenko; *Chem. Phys. Lett.* **321**, 315 (2000)
- [66] “Molecular Dynamics Simulations”
J. M. Haile; John Wiley & Sohn INC. (1997)
- [67] “Molecular dynamics with coupling to an external bath”
H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak; *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984)
- [68] “A Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble”
S. Nosé; *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984)
- [69] “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions”
W. G. Hoover; *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985)
- [70] “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method”
S. Nosé; *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984)
- [71] “Gromacs User Manual Version 3.1.1”
D. van der Spoel, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tielman, A. L. Sijbers, B. Hess, K. A. Feenstra, E. Lindahl, R. van Drunen, H. J. C. Berendsen; Department of biophysical chemistry, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands (2002)
- [72] “Gromacs User Manual Version 3.3”
D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tielman, A. L. Sievers, K. A. Feenstra, R. van Drunen, H. J. C. Berendsen (2002) Department of biophysical chemistry, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands (2006)
- [73] “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”
M. Parrinello, A. J. Rahman; *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981)
- [74] “Numerical Integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints”
J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. Berendsen; *Jour. Comp. Phys.* **23**, 327 (1977)
- [75] “Algorithm for macromolecular dynamics and constraint dynamics”

- W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen; *Mol. Phys.* **34**, 1311 (1977)
- [76] "A linear constraint solver for molecular simulations"
B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen; *J. Comp. Chem.* **18**, 1463 (1997)
- [77] "1,3-bis(*m*-nitrophenyl)urea: an exceptionally good complexing agent for proton acceptors"
M. C. Etter, T. W. Panunto; *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5896 (1988)
- [78] "Crystal and Cocrystal"
G. R. Desiraju; *Cryst. Eng. Comm.* **5**, 466 (2003)
- [79] "In search of clarity"
G. R. Desiraju; *Nature* **423**, 485 (2003)
- [80] "Cocrystal or salt: Does it really matter"
C. B. Aakeröy, M. F. Fasulo, J. Desper; *Mol. Pharm.* **4**, 317 (2007)
- [81] "Crystal and co-crystal: a second opinion"
J. D. Dunitz; *Cryst. Eng. Comm.* **5**, 506 (2003)
- [82] "Textbook of physical chemistry"
S. Glasstone; McMillan, London (1940)
- [83] "The role of cocrystals in pharmaceutical science"
N. Shan, M. J. Zaworotko; *Drug Disc. Today* **13**, 440 (2008)
- [84] "What is a cocrystal"
J. Zukerman-Schpector, E. R. T. Tiekin; *Z. Kristallogr* **223**, 233 (2008)
- [85] "The nature of the chemical bond"
L. Pauling; Cornell University Press, Ithaca (1939)
- [86] "The Theory of intermolecular forces"
A. J. Stone; Oxford University Press, Oxford (1996)
- [87] "Intermolecular perturbation theory"
G. Jansen; *7th seminars on advanced studies on molecular design*, Havana, Cuba (23.-25. August 2009)
- [88] "Symmetry-adapted perturbation theory based on density functional theory for non-covalent interaction"
G. Jansen; *WIREs Computational Molecular Science*, zur Veröffentlichung akzeptiert

- [89] "Die Wasserstoffbrücke - eine aktuelle Definition"
G. R. Desiraju; *Angew. Chem.* **123**, 52 (2011)
- [90] "Zur Polymorphie von Aspirin: kristallines Aspirin als zwei ineinander verwachsene
"polymorphe" Domänen"
A. D. Bond, R. Boese, G. R. Desiraju; *Angew. Chem.*, **119**, 625 (2007)
- [91] "Perspectives in supramolecular Chemistry: The crystal as a supermolecular entity"
G. R. Desiraju; Wiley, Chichester (1996)
- [92] "Comprehensive supermolecular chemistry"
G. R. Desiraju; Pergamon, Oxford (1996)
- [93] "Structures of electron-transfer and related molecular complexes in the solid state"
O. Hassel; *Mol. Phys.* **1**, 241 (1985)
- [94] "Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding"
O. Hassel; *Science* **170**, 3957 (1970)
- [95] "The acetylene-ammonia dimer as a prototypical $C - H \cdots N$ hydrogen bonded
system"
M. Hartmann, L. Radom; *J. Phys. Chem. A* **104**, 968 (1968)
- [96] "Kokristallisation mit schwachen und starken Wasserstoffbrücken: Addukte, Netz-
werke, Interkalate und Clathrate"
M. Kirchner; *Dissertation* (2002)
- [97] "Cocrystallisation with Acetylene: Molecular Complexes with Acetone and Dimethyl
Sulfoxide"
R. Boese, M. T. Kircher, W. E. Billups, L. R. Norman; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**,
1961 (2003)
- [98] "Cocrystallization with Acetylene. Part III: Molecular complexes with aromatic aza-
cycles"
M. T. Krichner, R. Boese, A. Gehrke, D. Bläser; *Cryst. Eng. Comm.* **6**, 360 (2004)
- [99] "Cocrystallization with Acetylene: Molecular Complex with Methanol"
M. T. Kirchner, D. Das, R. Boese; *Cryst. Growth Des.* **8**, 763 (2008)
- [100] "Synthesis and theoretical characterization of an acetylene-ammonia cocrystal"
R. Boese, D. Bläser, G. Jansen; *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2104 (2009)
- [101] "The physical properties of liquid and solid acetylene"

- D. McIntosh; *J. Chem. Phys.* **11**, 306 (1907)
- [102] “Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens I”
K. Hedfeld, R. Mecke; *Z. Phys.* **64**, 151 (1930)
- [103] “Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens II”
W. H. Childs, R. Mecke; *Z. Phys.* **64**, 162 (1930)
- [104] “Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens III”
W. H. Childs, R. Mecke; *Z. Phys.* **64**, 162 (1930)
- [105] “Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens”
G. Herzberg J. W. T. Spinks; *Z. Phys.* **91**, 386 (1934)
- [106] “The absorption spectra of acetylene, ethylene and ethane in the far ultraviolet”
W. C. Price; *Phys. Rew.* **47**, 444 (1935)
- [107] “Infrared spectra of crystalline C_2H_2 , C_2HD and C_2D_2 ”
G. L. Bottger, D. F. Eggers; *J. Chem. Phys.* **40**, 2010 (1964)
- [108] “Hydrogen bonding studies”
R. West, C. S. Kraihanzel; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 765 (1961)
- [109] “Absolute infrared intensities in crystalline acetylene and ethane”
D. A. Dows; *Spectrochim. Acta* **22**, 1479 (1966)
- [110] “Raman effect of acetylenes”
G. Glockler, C. E. Morrell; *J. Chem. Phys.* **4**, 15 (1936)
- [111] “Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten”
G. Herzberg, F. Patat, H. Verleger; *Z. Phys.* **102**, 1 (1937)
- [112] “Infrared spectrum of acetylene- d_1 ”
W. J. Lafferty, E. K. Plyler, E. D. Tidwell; *J. Chem. Phys.* **37**, 1981 (1962)
- [113] “High resolution infrared spectra of $C_2^{12}H_2$, $C^{12}C^{13}H_2$, and $C_2^{13}H_2$ ”
W. J. Lafferty, R. J. Thibault; *J. Mol. Spectr.* **14**, 79 (1964)
- [114] “Far-infrared spectra of crystalline acetylenes”
A. Anderson, H. Smith; *J. Chem. Phys.* **44**, 4261 (1966)
- [115] “High resolution raman spectra of acetylene, acetylene- d_1 , and acetylene- d_2 ”

- H. Fast. H. L. Welsh; *J. Mol. Spectr.* **41**, 203 (1972)
- [116] "The crystal structure of acetylene"
T. Sugawara E. Kanda; *Sci. Rep. R. I. Tohoku Univ. A* **4**, 607 (1952)
- [117] "Far infrared spectra and Phase transition of acetylene"
Y. A. Schwartz, A. Ron, S. Kimel; *J. Chem. Phys.* **51**, 1666 (1969)
- [118] "Raman spectra of acetylene crystals I and II"
M. Ito, T. Yokoyama, M. Suzuki; *Spectrochim. Acta A* **26**, 695 (1970)
- [119] "Far-infrared spectra of ethane, ethylene, and acetylene"
Y. A. Schwartz, A. Ron, S. Kimel; *J. Chem. Phys.* **54**, 99 (1971)
- [120] "Intermolecular forces and rotational phase transition in the C_2H_2 crystal"
M. Hashimoto, Mi. Hashimoto, T. Isobe; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **44**, 649 (1971)
- [121] "Diffusion and reorientation in crystalline acetylene"
S. Albert, J. A. Ripmeester; *J. Chem. Phys.* **57**, 3953 (1972)
- [122] "On the phase transition of acetylene- d_2 "
H. Koski; *Chem. Phys. Lett.* **30**, 501 (1975)
- [123] "Spectroscopic studies on phase transition in some organic crystals: C_2H_2 , $CHBr_3$ and CH_3CN "
A. Anderson, B. Andrews, B. H. Torrie; *J. Mol. Struct.* **79**, 409 (1982)
- [124] "Structure of cubic and orthorhombic phases of acetylene by single crystal neutron diffraction"
R. K. McMullan, Å. Kvik; *Acta Cryst. B* **48**, 726 (1992)
- [125] "Molecular dynamics study of a crystalline cluster undergoing a second-order Transition"
P. Santikary, L. S Bartell; *J. Phys. Chem. A* **101**, 1299 (1997)
- [126] "Spectroscopic investigation of the structure of low temperature modification of the crystalline phase of acetylene"
W. H. Smith *Chem. Phys. Lett.* **3**, 464 (1969)
- [127] "Neutron powder diffraction study of the low temperature phase of solid acetylene- d_2 "
H. Koski, E. Sándor; *Acta Cryst. B* **51**, 350 (1975)

- [128] "The structure of solid acetylene-d₂, C₂D₂, at 4.2K"
H. Koski; *Acta Cryst. B* **51** 933 (1975)
- [129] "Intermolecular forces for hydrogen, nitrogen and acetylene"
K. Sakai, A. Koide, T. Kihara; *Chem. Phys. Lett.* **47**, 416 (1977)
- [130] "Study of the electronic structure of molecules: XVII"
E. Clementi, H. Popkie; *J. Chem. Phys.* **57**, 4870 (1972)
- [131] "Molecular dynamics calculations for solid and liquid acetylene"
M. L. Klein; *Chem. Phys. Lett.* **80**, 76 (1981)
- [132] "High resolution infrared spectroscopy of acetylene clusters"
G. W. Bryant; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 1443 (1988)
- [133] "Microwave and infrared studies of acetylene dimer in a T-shaped configuration"
G. W. Bryant, R. N. Nandi, J. S. Muentner; *J. Chem. Phys.* **89**, 115 (1988)
- [134] "Theoretical studies of hydrogen-bonded dimers"
P. Kollman, J. McKelvey, A. Johansson, S. Rothenberg; *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 955 (1975)
- [135] "Ab initio Hartree-Fock calculations on acetylene dimer"
T. Aoytama, O. Matsuoka, N. Nakagawa; *Chem. Phys. Lett.* **67**, 508 (1979)
- [136] "Intermolecular interactions: basis set and intramolecular correlation effects on semiempirical methods"
V. Brenner, Ph. Millie; *Z. Phys. D* **30**, 327 (1994)
- [137] "Theoretical characterization of the potential surfaces and properties of weakly bonded acetylen"
C. E. Dykstra; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7540 (1990)
- [138] "Interaction potentials and vibrational effects in the acetylene dimer"
K. Shuler, C. E. Dykstra; *J. Phys. Chem. A* **104**, 4562 (2000)
- [139] "On the new compounds of carbon hydrogen, and on the certain other products obtained during the decomposition of oil by heat"
M. Faraday; *Roy. Soc. Lon.* **115**, 440 (1925)
- [140] "Untersuchungen über aromatische Verbindungen"
A. Kekulé; *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **137**, 129 (1866)

- [141] "Bemerkungen zu Loschmidts Benzolformel"
E. Heilbronner, K. Hafner; *Chem i. u. Z.* **32** 34 (1998)
- [142] "Structure of benzene, Part I"
W. R. Angus, C. R. Bailey, C. K. Ingold, C. L. Wilson; *J. Chem. Soc.* **149**, 912 (1936)
- [143] "Structure of benzene, Part II" C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wolson, C. R. Bauley, B. Topley; *J. Chem. Soc.* **149**, 915 (1936)
- [144] "Structure of benzene, Part III"
W. R. Angus, C. K. Ingold, A. H. Leckis; *J. Chem. Soc.* **149**, 925 (1936)
- [145] "Structure of benzene, Part IV"
C, R. Baoley, J. B. Hale, J. W. Thompson; *J. Chem. Soc.* **149**, 931 (1936)
- [146] "Structure of benzene, Part V"
C. K. Ingold, C. L. Wilson; *J. Chem. Soc.* **149**, 941 (1936)
- [147] "Structure of benzene, Part VI"
C. K. Ingold, C. L. Wilson; *J. Chem. Soc.* **149**, 955 (1936)
- [148] "Structure of benzene, Part VII"
W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Lacke, C. G. Raisin, J. W. Thompson, C. L. Wilson; *J. Chem. Soc.* **149**, 966 (1936)
- [149] "Structure of benzene, Part VIII"
W. R. Angus, C. R. BAiley, J. B. Hale, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson, C. L. Wilson; *J. Chem. Soc.* **149**, 971 (1936)
- [150] "Crystal structure of benzene"
E. G. Cox; *Rev. mod. Phys.* **30**, 159 (1958)
- [151] "Crystalline structure of benzene"
E. G. Cox; *Nature* **122**, 401 (1928)
- [152] "The crystal structure of deuterated benzene"
G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople; *Proc. R. Soc. Lond. A* **414**, 47 (1987)
- [153] , "A Crystallographic study of solid benzene"
G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson; *Proc. R. Soc. London A* **279**, 98 (1964)

- [154] "Crystallography of some high-pressure forms of C_6H_6 , CS_2 , Br_2 , CCl_4 and KNO_3 "
C. E. Weir, G. J. Piermarini, S. Block; *J. Chem. Phys.* **50**, 2089 (1969)
- [155] "Pressure-frozen benzene I revisited"
A. Budziankowski, A. Katrusiak; *Acta Cryst. B* **62**, 94 (2006)
- [156] "Crystalline structure of benzene II at 25 kbar"
G. J. Piermarini, A. D. Mighekk, C. E. Weir, S. Block; *Science* **165**, 1250 (1969)
- [157] "A redetermination and group-refinement of the molecular packing of benzene II at 25 kilobars"
R. Fourme, D. Andre, M. Renaud; *Acta Cryst. B* **27**, 1275 (1971)
- [158] "High pressure solid phases of benzene. I."
M. M. Thiery, J. M. Leger; *J. Chem. Phys.* **89**, 4255 (1988)
- [159] "The vibrationally averaged molecular structure"
P. Diehl, W. Niederberger; *J. Magnet. Res.* **9**, 495 (1973)
- [160] "Molecular structure of benzene"
K. Tamagawa, T. Iijima, M. Kimura; *J. Mol. Struct.* **30**, 243 (1976)
- [161] "The equilibrium structure of benzene"
J. Gauss, J. F. Stanton; *J. Phys. Chem. A* **104**, 2865 (2000)
- [162] "Forces in the benzene crystal I"
K. Banerjee, L. Salem; *Mol. Phys.* **11**, 405 (1966)
- [163] "Forces in the benzene crystal II"
K. Banerjee; *Mol. Phys.* **12**, 385 (1967)
- [164] "Interactions between benzene molecules I"
D. J. Evans, R. O. Watts; *Mol. Phys.* **29**, 777 (1975)
- [165] "Interactions between benzene molecules II"
D. J. Evans, R. O. Watts; *Mol. Phys.* **31**, 83 (1976)
- [166] "Calculated energy and conformation of clusters of benzene molecules and their relationship to crystalline benzene"
D. E. Williams; *Acta. Cryst. A* **36**, 715 (1980)
- [167] "A quantum chemistry study of benzene dimer"
R. L. Jaffe, G. D. Smith; *J. Chem. Phys.* **105**, 2780 (1996)

- [168] "Structure and vibrational dynamics of the benzene dimer"
V. Špirko, O. Engkvist, P. Soldán, H. L. Selzle, E. W. Schlag, P. Hobza; *J. Chem. Phys.* **111**, 572 (1999)
- [169] "Benzene dimer: high level wave function and density functional calculations"
M. Pitoňák, P. Neogrády, Řazáč, P. Jurečka, M. Urban, P. Hobza; *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1829 (2008)
- [170] "Geometries and stabilities of various configurations of benzene dimer"
T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski *Struct. Chem.* **20**, 11 (2009)
- [171] "Cyclohexane-Benzene mixtures: Thermodynamics and structure from atomistic simulations"
G. Milano, F. Müller-Plathe; *J. Phys. Chem B* **108**, 7415 (2004)
- [172] "Interactions involving aromatic systems: benzene + acetylene"
S. Scheiner, M. M. Szczesniak; *Int. J. Quant. Chem.* **11**, 201 (1984)
- [173] "How accurate is the density functional theory approach combined with symmetry-adapted perturbation theory for $CH - \pi$ - and $\pi - \pi$ -interactions?"
A. Tekin, G. Jansen; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1680 (2007)
- [174] "Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications"
M. E. Tuckerman, G. L. Martyna; *J. Phys. Chem.* **104**, 159 (2000)
- [175] "GROMACS: Fast, flexible and free"
D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, H. J. C. Berendsen; *J. Comp. Chem.* **26**, 1701 (2002)
- [176] "GROMOS Library Manual"
W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen BIOMOS b. v., University of Groningen, Groningen (1987)
- [177] "The GROMOS96 Manual and User Guide"
W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, W. R. P. Scott, I. G. Tironi Hochschulverlag AG an der ETH Zürich and BIOMOS b. v., Zürich, Groningen (1996)
- [178] "The GROMOS biomolecular simulations program package"
W. R. P. Scott, P. H. Hünenberger, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Troda, T. Huber, P. Krüger, W. F. van Gunsteren; *J. Phys. Chem. A* **103**, 3596 (1999)

- [179] "Energy calculations and dynamics program"
M. Levitt, Molecular applications group: Stanford; and Yeda: Rehovot, Israel (1990)
- [180] "Development and testing of the OPLS All-Atom Force Field on conformational energetics and properties of organic liquids"
W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives; *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996)
- [181] "Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides"
G. A. Kaminski, R. A. Friesner, T. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen *J. Phys. Chem. B* **105**, 6474 (2001)
- [182] "The amber biomolecular simulation programs"
D. A. Casem T. E. Chetman, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Nerz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, J. R. Woods; *J. Comput. Chem.* **26**, 1668 (2005)
- [183] "The GROMOS Software for biomolecular simulations: GROMOS05"
M. Christen, P. H. Hünenberger, D. Bakowies, R. Baron, R. Brügi, D. P. Geerke, T. N. Heinz, M. A. Kastenholtz V. Kräutler, C. Oostenbrink, C. Peter, D. Trzesniak, W. F. van Gunsteren *J. Comput. Chem.* **26**, 1719 (2005)
- [184] "Thermostat algorithm for molecular dynamics simulations"
P. H. Hünenberger; *Adv. Polym. Sci.* **173**, 105 (2005)
- [185] "Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts"
L. V. Woodcock; *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971)
- [186] "Protein Data bank: a computer-based archival file for macromolecular structures"
F. C. Bernstein, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, E. F. Meyer, M. D. Brice, J. R. Rodgers, O. Kennard, T. Shimanouchi, M. Tasumi; *J. Mol. Biol.* **112**, 535 (1977)
- [187] "Large macromolecular complexes in the protein data bank: A status report"
S. Dutta, H. M. Berman; *Structure* **13**, 381 (2005)
- [188] "Protein data bank annual report (July 1999-June 2000)
Research collaboratory for structural bioinformatics, Rutgers, The state university of new jersey; San Diego Supercomputer center at the university of California, San Diego
- [189] "Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides"
W. L. Jorgensen, C. J. Swenson; *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 569 (1985)

- [190] "Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols"
W. L. Jorgensen; *J. Chem. Phys.* **90**, 1276 (1986)
- [191] "Optimized potential functions and monte carlo simulations for liquid sulfur compounds"
W. L. Jorgensen; *J. Phys. Chem.* **90**, 6397 (1986)
- [192] "Optimized intermolecular functions for proteins"
W. L. Jorgensen, M. D. Nadura, C. J. Senon; *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984)
- [193] "A molecular model for H₂ interactions in aliphatic and aromatic hydrocarbons"
S. Figueroa, S. Giudice, L. Cavallo, G. Milano; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3935 (2009)
- [194] "Molecular dynamics simulation of the solvation of benzene anion. Structural and dynamical aspects"
K. V. Mikkelsen, P. Linse, P. Astrans G. Karlström; *J. Phys. Chem.* **98**, 8209 (1994)
- [195] "Molecular dynamics simulations of polarizable carbon nanotubes"
Y. Xie, Y. Kong, H. Gao, A. K. Soh; *Comp. Mat. Science* **10**, 460 (2007)
- [196] "Calculation of the free energy of solvation for neutral analogs of amino acid side chains"
A. Villa, A. e. Mark; *J. Comput. Chem.* **23**, 548 (2001)
- [197] "Accuracy and convergence of free energy differences calculated from nonequilibrium switching processes"
M. Goette, H. Grubmüller; *J. Comp. Chem.* **30**, 447 (2009)
- [198] "Exploring the protein G helix free energy surface by solute tempering meta-dynamics"
C. Camillone, D. Provasi, G. Tiana, R. A. Broglia; *Proteins* **71**, 1647 (2008)
- [199] "Salt induced asymmetry in membrane simulations by partial restriction of ionic motion"
F. E. Herrera, S. Pantano; *J. Chem. Phys.* **130**, 195105 (2009)
- [200] "Symmetry-adapted perturbation theory based on density functional theory for non-covalent interactions"
G. Jansen; *WIREs Comp. Mol. Science*, zur Veröffentlichung angenommen
- [201] "Using Kohn-Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions"

- H. L. Williams, C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* **105**, 646 (2001)
- [202] "Comment on *Using Kohn-Sham orbitals in symmetry-adapted Perturbation theory to investigate intermolecular interactions*"
G. Jansen, A. Heßelmann; *J. Phys. Chem. A* **105**, 11156 (2001)
- [203] "First-order intermolecular interaction energies from Kohn-Sham orbitals"
A. Heßelmann, G. Jansen; *Chem. Phys. Lett.* **357**, 464 (2002)
- [204] "Intermolecular induction and exchange-induction energies from coupled-pertubated Kohn-Sham density functional theory"
A. Heßelmann, G. Jansen; *Chem. Phys. Lett.* **362**, 319 (2002)
- [205] "Intermolecular dispersion energies from time-dependent density functional theory"
A. Heßelmann, G. Jansen; *Chem. Phys. Lett.* **367**, 778 (2003)
- [206] "The helium dimer potential from a combined density functional theory and symmetry-adapted perturbation theory approach using an exact exchange-correlation potential"
A. Heßelmann, G. Jansen; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5010 (2003)
- [207] "Intermolecular forces from asymptotically corrected density functional description of monomers"
A. J. Misquitta, K. Szalewicz; *Chem. Phys. Lett.* **357**, 301 (2001)
- [208] "Dispersion energy from density-functional theory description of monomers"
A. J. Misquitta, B. Jeziorski, K. Szalewicz; *Phys. Rev. Lett.* **91**, 33201 (2003)
- [209] "Perturbation theory approach to intermolecular potential surfaces of van der Waals complexes"
B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz; *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994)
- [210] "MOLPRO"
H.-J. Werner, P. J. Knowles, M. Schütz, *et al.*; MOLPRO, version 2002.9, a package of *ab initio* programs
- [211] "A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency"
F. Weigand; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002)
- [212] "Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates"
G. Ciccotti, M. Ferrario, J.-P. Ryckaert; *Mol. Phys.* **47**, 1252 (1982)

- [213] "The nature of $\pi - \pi$ interactions"
C. A. Hunter, J. K. M. Sanders; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990)
- [214] "Ab initio hatree-Fock caclulations on acetylene dimer"
T. Aoyama, O. Matsuka, N. Nakagawa; *Chem. Phys. Lett.* **67**, 508 (1979)
- [215] "Stationary points on the potential energy surfaces of $(C_2H_2)_2$, $(C_2H_2)_3$, and $(C_2H_4)_2$ "
I. L. Alberts, T. W. Rowlands, N. C. Handy; *J. Chem. Phys.* **88**, 3811 (1988)
- [216] "Structure, stabilities, thermodynamic properties ans IR spectra of acetylene clusters $(C_2H_2)_{n=2-5}$ "
S. Karthikeyan, H. M. Lee, K. S. Kim; *J. Chem. Theor. Comp.* **6**, 3190 (2010)
- [217] "Sub-Doppler resolution infrared spectroscopy of the acetylene dimer"
R. E. Miller, P. F. Vohralik, R. O. Watts; *J. Chem. Phys.* **80**, 5453 (1984)
- [218] "The dimer of acetylene and the dimer of diacetylene"
A. Krapfen; *J. Phys. Chem. A* **103**, 11431 (1999)
- [219] "A theoretical study of tunneling in the $(HCCH)_2$ complex"
S. M. Resende, W. B. De Almada; *Chem. Phys.* **206**, 1 (1996)
- [220] "A model study of aggregation of acetylene molecules"
K. Shuler, C. E. Dykstra; *J. Phys. Chem. A* **104** 11522 (2000)
- [221] "Infrared vibration-rotation spectrum of acetylene trimer"
D. Prichard, J. S. Muentter; *Chem. Phys. Lett.* **135**, (1987)
- [222] "Stationary points on the potential energy surface of $(C_2H_2)_3$ "
R. G. A. Bone, C. W. Murray, R. D. Amos, N. C. Handy; *Chem. Phys. Lett.* **161**, 166 (1989)
- [223] "Ab initio molecular structure and vibrational spectra of the acetylene trimer"
W. B. De Almeida, A. Hinchlife; *J. Mol. Struc.* **208**, 15 (1990)
- [224] "High resolution spectra of acetylene tetramer"
G. W. Bryant; *Chem. Phys. Lett.* **151**, 309 (1988)
- [225] "Ab initio calculations on the geometries and stabilities of acetylene complexes"
J. Yu, S. Su, J. E. Bloor; *J. Chem. Phys.* **94**, 5589 (1990)
- [226] "Ab initio studies of acetylene tetramer and pentamer"

- R. G. A. Bone, R. D. Amos, N. C. Handy; *Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1931 (1990)
- [227] “Benzene dimer: A polar molecule”
K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, S. J. Harris, W. Klemperer; *J. Chem. Phys.* **63**, 1419 (1975)
- [228] “Molecular beam studies of benzene dimer, hexafluorobenzene dimer and benzene-hexafluorobenzene”
J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer; *J. Chem. Phys.* **70**, 4940 (1979)
- [229] “Intermolecular potentials for the $H_2O - C_6H_6$ and the $C_6H_6 - C_6H_6$ systems”
G. Karlström, P. Linse, A. Wallquist, B. Jönsson; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3777 (1983)
- [230] “Dimers of aromatic molecules: (benzene)₂, (toluene)₂ and benzene-toluene”
K. S. Law, M. Schauer, E. R. Bernstein; *J. Chem. Phys.* **81**, 4871 (1984)
- [231] “Calculations of the geometry and binding energy of aromatic dimers: benzene, toluene and toluene-benzene”
M. Schauer, E. R. Bernstein; *J. Chem. Phys.* **82**, 3722 (1985)
- [232] “Spectra of isotopically mixed benzene dimers”
K. O. Börnsen, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.* **85**, 1726 (1986)
- [233] “Molecular beam infrared spectroscopy of benzene dimers”
G. Fischer; *Chem. Phys. Lett.* **139**, 316 (1987)
- [234] “Floppy structure of the benzene dimer”
P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.* **93**, 5893 (1990)
- [235] “Structure and properties of benzene-containing molecular clusters”
P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *Chem. Rev.* **94**, 1767 (1994)
- [236] “High accuracy mechanical studies of $\pi - \pi$ interactions in benzene dimers”
M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill; *J. Chem. Phys. A*, **110**, 10656 (2006)
- [237] “Quantum mechanical calculations for benzene dimer energies: present problems and future challenges”
W. B. Schweizer, J. D. Dunitz; *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 288 (2006)
- [238] “On the T-shaped structure of the benzene dimer ”
R. A. DiStasio Jr., G. von Helden, R. P. Steele, M. Head-Gordon; *Chem. Phys.*

- Lett.* **437**, 277 (2007)
- [239] Dr. Adem Tekin; *mündliche Mitteilungen*
- [240] “Anti-hydrogen bond in the benzene dimer and other carbon proton donor complexes”
P. Hobza, V. Špirko, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Phys. chem. A* **102**, 2501 (1998)
- [241] “Ab initio investigations of benzene clusters: molecular tailoring approach”
A. S. Mahadavi, A. P. Rahalkar, S. R. Gadre; *J. Chem Phys.* **133**, 164308 (2010)
- [242] “Spectra of isotopically mixed benzene trimers”
K. O. Börnsen, S. H. Lin, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.* **90**, 1299 (1989)
- [243] “Benzene trimer and benzene tetramer: structures and properties determined by the nonempirical model (NEMO) potential calibrated from the CCSD(T) benzene dimer energies”
O. Engvist, P. Hobza; *J. Chem. Phys.* **10**, 5758 (1999)
- [244] “Beyond the benzene dimer: an investigation of the additivity of $\pi - \pi$ interactions”
T. P. Tauer, C. D. Sherrill; *J. Phys. Chem. A* **109**, 10475 (2005)
- [245] “Geometry optimizations of benzene clusters using a modified genetic algorithm”
W. Cai, F. Yu, X. Shao, Z. Pan; *Chin. J. Chem.* **18**, 475 (2000)
- [246] “CH \cdots π -Komplexe of acetylene-benzene: a matrix isolation and computational study”
K. Sundararajan, K. S. Viswanathan, A. D. Kulkarni, R. Shridhar; *J. Mol. Struct.* **613**, 209 (2002)
- [247] “Hydrogen-bond-like nature of the CH/ π interaction as evidenced by crystallographic database analyses and ab initio molecular orbital calculations”
O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio; *Chem. Soc. Jap.* **74**, 2421 (2001)
- [248] “Molecular spectroscopy of loosely bound complexes”
W. Klemperer; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 128 (1974)
- [249] “A high intensity source for the molecular beam. part I”
A. Kontrowitz, J. Grey; *Rev. Sci. Instr.* **22**, 328 (1951)
- [250] “A high intensity source for the molecular beam. part II”
G. B. Kistiakowsky, W. P. Slichter; *Rev. Sci. Instr.* **22**, 333 (1951)

- [251] "The intermolecular potential energy surface of $Ar \cdot HCl$ "
J. M. Hutson, B. J. Howard; *Mol. Phys.* **43**, 493 (1981)
- [252] "The fluorescence excitation spectrum of the HeI_2 van der Waals complex"
R. E. Smalley, D. H. Levy, L. Wharton; *J. Chem. Phys.* **64**, 3266 (1976)
- [253] "Infrared spectra and vibrational predissociation of $(CO_2)_n$ clusters using laser-molecular beam techniques"
T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles; *J. Phys. Chem.* **85**, 4041 (1981)
- [254] "Photoinduced vibrational predissociation of the van der Waals molecule $(N_2O)_2$ "
T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles; *J. Chem. Phys.* **69**, 1588 (1978)
- [255] "Infrared photodissociation of van der Waals molecules containing ethylene"
M. P. Casassa, D. S. Bomse, K. C. Janda; *J. Chem. Phys.* **74**, 5044 (1981)
- [256] "Infrared and microwave investigations of interconversion tunneling in the acetylene dimer"
G. T. Fraser, R. D. Suenram, F. J. Lovas, A. S. Pine, J. T. Hougen, W. J. Lafferty, J. S. Muentzer; *J. Chem. Phys.* **89**, 6028 (1988)
- [257] "The structure and Tunneling motion of acetylene dimer studies by free-jet infrared absorption spectroscopy"
Y., Ohshima Y. Matsumoto, M. Takami; *Chem. Phys. Lett.* **147**, 1 (1988)
- [258] "Structure and vibrational dynamics of the benzene dimer"
V. Špirko, O. Engvist, P. Soldán, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.* **111**, 572 (1999)
- [259] "Benzene dimer: high-level wave function and density functional theory calculations"
M. Pitoňák, P. Neogrády, J. Řezáč, P. Jurečka, M. Urban, P. Hobza; *J. Chem. Theor. Comp.* **4**, 1829 (2008)
- [260] "New structure for the most stable isomer of the benzene dimer"
P. Hobza H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Phys. Chem.* **97**, 3937 (1993)
- [261] "Potential energy surface of the benzene dimer: ab initio theoretical study"
P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3500 (1994)
- [262] "Structure and properties of benzene-containing molecular clusters"
P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1767 (1994)
- [263] "Potential energy surface for the benzene dimer"

- P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *J. Phys. Chem.* **100**, 18790 (1996)
- [264] "Energy profile of the interconversion path between T-shape and slipped-parallel benzene dimers"
S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Sugawara, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **117**, 11216 (2002)
- [265] "Potential energy surface for the benzene dimer and perturbational analysis of $\pi - \pi$ interactions"
R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz; *J. Chem. Phys.* **110**, 10345 (2006)
- [266] "Benzene ring trimer interactions modulate supermolecular structure"
T. Morimoto, H. Uno, H. Furuta; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 3672 (2007)
- [267] "Growth mechanism of benzene clusters and crystalline benzene"
S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, T. Urabe; *Acta Cryst. B* **41** 437 (1985)
- [268] "Computes structure of small benzene clusters"
B. W. van de Waal; *Chem. Phys. Lett.* **123**, 69 (1986)
- [269] "Mass-selective ionization detected stimulated Raman spectroscopy of benzene trimer and higher cluster"
B. F. Henson, V. A. Venturo, G. V. Hartland, P. M. Felker; *J. Chem. Phys.* **98**, 8361 (1993)
- [270] "Structure prediction of benzene clusters using a genetic algorithm"
W. J. Pullan; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **37** 1189 (1997)
- [271] "Ab initio study of the intermolecular interactions in small benzene clusters"
E. C. Lim; *J. Phys. Chem. A* **105**, 1904 (2001)
- [272] "Ab initio investigation of benzene clusters: molecular tailoring approach"
A. S. Mahadavi, A. P. Rahalkar, S. R. Gadre, G. N. Sastry; *J. Chem. Phys.* **133**, 164308 (2010)
- [273] "Ab initio calculations on the structure of the benzene dimer"
P. Čížský, H. L. Selzle, E. W. Schlag; *Chem. Phys.* **125**, 165 (1988)
- [274] "Raman vibronic double-resonance spectroscopy of benzene dimer"
B. F. Henson, G. V. Hartland, V. A. Venturo, P. M. Felker; *J. Chem. Phys.* **97** 2189 (1992)
- [275] "Accurate binding energies of the benzene dimer"

- Y. C. Park, J. S. Lee; *J. Chem. Phys. A* **110**, 5091 (2006)
- [276] "The parallel $\pi - \pi$ stacking"
X. Ye, Z. Li, W. Wang, K. Fan, W. Xu, Z. Hua; *Chem. Phys. Lett.* **397** 56 (2004)
- [277] "The C-H $\cdots \pi$ bond: strength, identification, and hydrogen-bonded nature: a theoretical study"
J. J. Novoa, F. Mota; *Chem. Phys. Lett.* **318**, 345 (2000)
- [278] "The magnitude of the CH/ π interaction between benzene and some model hydrogene"
S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3746 (2000)
- [279] "Equilibria Between Solid, Liquid, and Gaseous Phases at Low Temperature binary systems acetylene - carbon dioxide, acetylene - ethylene and acetylene - ethane"
A. M. Clark, F. Din; *Trans. Faraday Soc.* **46**, 901 (1950)
- [280] "Dictionary of organic compounds: fifth edition" J. Buckingham, S. M. Donaghy; Chapman and Hall, New York (1982)
- [281] "Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials"
P. Ehrenfest; *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* **36**, 153 (1933)
- [282] "Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands"
J. D. van der Waal, *Universität Leiden* (1873), Dissertation
- [283] "Grundkurs theoretische Physik VI"
B. Nolting; *Springer Lehrbuch*, 275 (2007)
- [284] "Physikalische Chemie"
P. W. Atkins; *VCH*, 198 (1996)
- [285] "Lattice dynamics and phase transitions of acetylene"
Z. Gamba, H. Bonadeo; *J. Chem. Phys.* **76**, 6216 (1982)
- [286] "A theory of liquid structure"
E. P. Irany; *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1436 (1939)
- [287] "Radial Distribution function calculated by the Monte-Carlo-method for a hard sphere fluid"
B. J. Alder, S. P. Frenkel, V. A. Lewison; *J. Chem. Phys.* **23**, 417 (1955)

- [288] “Radial distribution function and the equation of state of fluids composed of molecules interacting according to the Lennard-Jones-Potential”
J. G. Kirkwood, V. A. Lewison, B. J. Alder; *J. Chem. Phys.* **20**, 929 (1952)
- [289] “Some topics in the theory of fluids”
B. Widom; *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963)
- [290] “Studies in molecular dynamics. VIII”
B. J. Alder, D. M. Gass, T. E. Wainright; *J. Chem. Phys.* **53**, 3813 (1970)
- [291] “Studies in molecular dynamics. IV”
W. G. Hoover, B. J. Alder; *J. Chem. Phys.* **46**, 686 (1967)

A. topol.top- und .pdb-Dateien

A.1. Acetylen

A.1.1. topol.top

```
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule
  1            1

[ atomtypes ]
; name  mass      charge  ptype  C6              C12
CE      0.0000    0.308  D      -0.0125863515   -2299.6586284215
HE      0.0000   -0.416  D      -0.0005149418   -587.1849595795
V       0.0000    0.216  D       0.0179472406    638.4013074665
ME     13.0190    0.000  A       0.000000         0.000000

[ nonbond_params ]
; i  j      func      C6              C12
CE CE  1      -0.0125863515   -2299.6586284215
HE HE  1      -0.0005149418   -587.1849595795
CE HE  1       0.0008675479    3744.1288790900
CE V  1       0.0145390101    16174.1775377649
HE V  1      -0.0008424189   -1337.2312935904
V  V  1       0.0179472406    638.4013074665
CE ME  1      0.0000000000     0.0000000000
HE ME  1      0.0000000000     0.0000000000
V  ME  1      0.0000000000     0.0000000000
ME ME  1      0.0000000000     0.0000000000

[ moleculetype ]
; molname      nrexcl
ACY            4

[ atoms ]
;  nr  type  resnr  residue  atom  cgnr      charge      mass
  1  ME      1    ACY      ME      1      0.000     13.01864
  2  ME      1    ACY      ME      1      0.000     13.01864
  3  HE      1    ACY      HE      2      0.308      0.0000
  4  HE      1    ACY      HE      2      0.308      0.0000
```

A. *topol.top*- und *.pdb*-Dateien

```

5  CE      1  ACY  CE      3      -0.416      0.0000
6  CE      1  ACY  CE      3      -0.416      0.0000
7  V       1  ACY  V       4       0.216      0.0000

[ virtual_sites2 ]
; Dummy      from      func      a
3          1      2      1      -0.62353
4          1      2      1      1.62353
5          1      2      1      0.09374
6          1      2      1      0.90626
7          1      2      1      0.50000

[ constraints ]
1          2          1      0.14803

[exclusions]
3  1  5  7  6  2  4
1  3  5  7  6  2  4
5  3  1  7  6  2  4
7  3  1  5  6  2  4
6  3  1  5  7  2  4
2  3  1  5  7  6  4
4  3  1  5  7  6  2

[ bonds ]
; i  j  func      b0      kb
3  5      1  0.10618  351456.0 ;
5  7      1  0.06014  962320.0 ;
4  6      1  0.10618  351456.0 ;
6  7      1  0.06014  962320.0 ;

[angles]
; i  j  k  func      th0      cth
3  1  7      1  180.000  937.216 ;
5  7  6      1  180.000  937.216 ;
7  6  4      1  180.000  937.216 ;

[ dihedrals ]
; i  j  k  l  func      coefficients
3  5  7  6  3      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
5  7  6  4  3      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000

[ system ]
; name
Pure Acetylene

[ molecules ]
; name      number
ACY          2

```


A.1.2. .pdb

```

HETATM   1 ME  ACY   1      8.545   1.794   4.694   1.00   0.00
HETATM   2 ME  ACY   1      8.545   0.689   3.709   1.00   0.00
HETATM   3 HE  ACY   1      8.545   2.483   5.309   1.00   0.00
HETATM   4 HE  ACY   1      8.545   0.000   3.095   1.00   0.00
HETATM   5 CE  ACY   1      8.545   1.690   4.602   1.00   0.00
HETATM   6 CE  ACY   1      8.545   0.793   3.802   1.00   0.00
HETATM   7 V   ACY   1      8.545   1.241   4.202   1.00   0.00
HETATM   8 ME  ACY   2      5.730   0.689   1.599   1.00   0.00
HETATM   9 ME  ACY   2      5.730   1.794   0.614   1.00   0.00
HETATM  10 HE  ACY   2      5.730   0.000   2.214   1.00   0.00
HETATM  11 HE  ACY   2      5.730   2.483   0.000   1.00   0.00
HETATM  12 CE  ACY   2      5.730   0.793   1.507   1.00   0.00
HETATM  13 CE  ACY   2      5.730   1.690   0.707   1.00   0.00
HETATM  14 V   ACY   2      5.730   1.241   1.107   1.00   0.00

```

A.2. Benzol

A.2.1. topol.top

```

[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule
   1           1

[ atomtypes ]
; name      mass      charge  ptype   C6                      C12
HE         0.00000    0.098   D   -0.0003172719          -35.4525253134
CE         0.00000    0.140   D   -0.0191485924          226527.3155930000
VE         0.00000    0.228   D   -0.0008232940           40.0974352022
WE         0.00000   -0.157   D    0.0000596656           544.034247461
ME        26.03800    0.000   A    0.000000              0.0000000000

[ nonbond_params ]
; i   j   func      C6                      C12
HE HE  1   -0.0003172719          -35.4525253134
CE HE  1   -0.0009054593          -641.7268025235
HE VE  1   -0.0000092552          -149.2674244258
HE WE  1    0.0000935650           919.3975900000
CE CE  1    0.0191485924          226527.315593000
CE VE  1   -0.0009528910           702.433645029
CE WE  1    0.0006079229          -2215.915848453
VE VE  1   -0.0008232940           40.0974352022
VE WE  1    0.0002378480          -392.7983113524
WE WE  1    0.0000596656           544.0342474615

```

A. *topol.top*- und *.pdb*-Dateien

```

ME CE 1      0.0000000000      0.0000000000
ME HE 1      0.0000000000      0.0000000000
ME VE 1      0.0000000000      0.0000000000
ME WE 1      0.0000000000      0.0000000000
ME ME 1      0.0000000000      0.0000000000

[ moleculetype ]
; molname      nrexcl
ben            5

[ atoms ]
;  nr  type  resnr  residue  atom  cgnr  charge      mass
   1  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   2  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   3  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   4  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   5  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   6  CE      1    ben      CE      1    0.09800    0.00000
   7  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
   8  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
   9  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
  10  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
  11  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
  12  HE      1    ben      HE      2    0.14000    0.00000
  13  ME      1    ben      ME      3    0.00000    26.03800
  14  ME      1    ben      ME      3    0.00000    26.03800
  15  ME      1    ben      ME      3    0.00000    26.03800
  16  VE      1    ben      VE      4    0.22800    0.00000
  17  VE      1    ben      VE      4    0.22800    0.00000
  18  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  19  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  20  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  21  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  22  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  23  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  24  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  25  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  26  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  27  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  28  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000
  29  WE      1    ben      WE      5    -0.15700    0.00000

[ virtual_sites3 ]
;  Dummy      from      func      a      b
   1          13  14  15      2    0.50000    0.01159
   2          15  13  14      2    0.50000    0.28989
   3          14  15  13      2    0.50000    0.01159
   4          13  14  15      2    0.50000    0.28989
   5          15  13  14      2    0.50000    0.01159

```

6	14	15	13	2	0.50000	0.28989
7	13	14	15	2	0.50000	-0.09684
8	15	13	14	2	0.50000	0.39789
9	14	15	13	2	0.50000	-0.09684
10	13	14	15	2	0.50000	0.39789
11	15	13	14	2	0.50000	-0.09684
12	14	15	13	2	0.50000	0.39789


```
[ virtual_sites3 ]
;  Dummy      from      func      a      b      c
  16      13    14    15    4      0.33333  0.33333  0.80072
  17      13    14    15    4      0.33333  0.33333 -0.80072
  18      13    15    14    4      0.02475  0.02475  0.80072
  19      15    14    13    4      0.64192  0.64192  0.80072
  20      14    13    15    4      0.02475  0.02475  0.80072
  21      13    15    14    4      0.64192  0.64192  0.80072
  22      15    14    13    4      0.02475  0.02475  0.80072
  23      14    13    15    4      0.64192  0.64192  0.80072
  24      13    15    14    4      0.02475  0.02475 -0.80072
  25      15    14    13    4      0.64192  0.64192 -0.80072
  26      14    13    15    4      0.02475  0.02475 -0.80072
  27      13    15    14    4      0.64192  0.64192 -0.80072
  28      15    14    13    4      0.02475  0.02475 -0.80072
  29      14    13    15    4      0.64192  0.64192 -0.80072
```



```
[ constraints ]
  13    14    1      0.26034
  13    15    1      0.26034
  14    15    1      0.26034
```



```
[exclusions]
  1  2  3  4  5  6  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  2  1  3  4  5  6  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  3  1  2  4  5  6  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  4  1  2  3  5  6  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  5  1  2  3  4  6  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  6  1  2  3  4  5  7  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  7  1  2  3  4  5  6  8  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  8  1  2  3  4  5  6  7  9  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
  9  1  2  3  4  5  6  7  8  10  11  12  13  14  15
16  17  18  19  20  21  22  23  24  25  26  27  28  29
```

A. *topol.top*- und *.pdb*-Dateien

```

10  1  2  3  4  5  6  7  8  9 11 12 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
11  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 12 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
12  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
13  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
14  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
15  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
16  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
17  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
18  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
19  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
20  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 21 22 23 24 25 26 27 28 29
21  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 22 23 24 25 26 27 28 29
22  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29
23  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 24 25 26 27 28 29
24  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 25 26 27 28 29
25  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 26 27 28 29
26  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 27 28 29
27  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 28 29
28  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 29
29  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28

```

```

[ system ]
; name
benzol

[ molecules ]
; name  number
ben      2

```

A.2.2. .pdb

HETATM	1	CE	ben	1	2.900	3.139	2.900	1.00	0.00
HETATM	2	CE	ben	1	2.900	2.861	2.900	1.00	0.00
HETATM	3	CE	ben	1	3.021	3.070	2.900	1.00	0.00
HETATM	4	CE	ben	1	2.780	2.930	2.900	1.00	0.00
HETATM	5	CE	ben	1	3.021	2.930	2.900	1.00	0.00
HETATM	6	CE	ben	1	2.780	3.070	2.900	1.00	0.00
HETATM	7	HE	ben	1	2.900	3.247	2.900	1.00	0.00
HETATM	8	HE	ben	1	2.900	2.753	2.900	1.00	0.00
HETATM	9	HE	ben	1	3.114	3.124	2.900	1.00	0.00
HETATM	10	HE	ben	1	2.686	3.124	2.900	1.00	0.00
HETATM	11	HE	ben	1	3.114	2.876	2.900	1.00	0.00
HETATM	12	HE	ben	1	2.686	2.876	2.900	1.00	0.00
HETATM	13	ME	ben	1	2.900	3.150	2.900	1.00	0.00
HETATM	13	ME	ben	1	3.030	2.925	2.900	1.00	0.00
HETATM	15	ME	ben	1	2.770	2.925	2.900	1.00	0.00
HETATM	16	VE	ben	1	2.900	3.000	2.947	1.00	0.00
HETATM	17	VE	ben	1	2.900	3.000	2.853	1.00	0.00
HETATM	18	WE	ben	1	2.900	3.139	2.947	1.00	0.00
HETATM	29	WE	ben	1	2.900	2.861	2.947	1.00	0.00
HETATM	20	WE	ben	1	3.021	3.070	2.947	1.00	0.00
HETATM	21	WE	ben	1	2.780	2.930	2.947	1.00	0.00
HETATM	22	WE	ben	1	3.021	2.930	2.947	1.00	0.00
HETATM	23	WE	ben	1	2.780	3.070	2.947	1.00	0.00
HETATM	24	WE	ben	1	2.900	3.139	2.853	1.00	0.00
HETATM	25	WE	ben	1	2.900	2.861	2.853	1.00	0.00
HETATM	26	WE	ben	1	3.021	3.070	2.853	1.00	0.00
HETATM	27	WE	ben	1	2.780	2.930	2.853	1.00	0.00
HETATM	28	WE	ben	1	3.021	2.930	2.853	1.00	0.00
HETATM	29	WE	ben	1	2.780	3.070	2.853	1.00	0.00
HETATM	30	CE	ben	2	3.400	2.900	3.139	1.00	0.00
HETATM	31	CE	ben	2	3.400	2.900	2.861	1.00	0.00
HETATM	32	CE	ben	2	3.400	3.021	3.070	1.00	0.00
HETATM	33	CE	ben	2	3.400	2.780	2.930	1.00	0.00
HETATM	34	CE	ben	2	3.400	3.021	2.930	1.00	0.00
HETATM	35	CE	ben	2	3.400	2.780	3.070	1.00	0.00
HETATM	36	HE	ben	2	3.400	2.900	3.247	1.00	0.00
HETATM	37	HE	ben	2	3.400	2.900	2.753	1.00	0.00
HETATM	38	HE	ben	2	3.400	3.114	3.124	1.00	0.00
HETATM	39	HE	ben	2	3.400	2.686	3.124	1.00	0.00
HETATM	40	HE	ben	2	3.400	3.114	2.876	1.00	0.00
HETATM	41	HE	ben	2	3.400	2.686	2.876	1.00	0.00
HETATM	42	ME	ben	2	3.400	2.900	3.150	1.00	0.00
HETATM	43	ME	ben	2	3.400	3.030	2.925	1.00	0.00
HETATM	44	ME	ben	2	3.400	2.770	2.925	1.00	0.00
HETATM	45	VE	ben	2	3.447	2.900	3.000	1.00	0.00
HETATM	46	VE	ben	2	3.447	2.900	3.000	1.00	0.00

A. *topol.top*- und *.pdb*-Dateien

HETATM	47	WE	ben	2	3.447	2.900	3.139	1.00	0.00
HETATM	48	WE	ben	2	3.447	2.900	2.861	1.00	0.00
HETATM	49	WE	ben	2	3.447	3.021	3.070	1.00	0.00
HETATM	50	WE	ben	2	3.447	2.780	2.930	1.00	0.00
HETATM	51	WE	ben	2	3.447	3.021	2.930	1.00	0.00
HETATM	52	WE	ben	2	3.447	2.780	3.070	1.00	0.00
HETATM	53	WE	ben	2	3.353	2.900	3.139	1.00	0.00
HETATM	54	WE	ben	2	3.353	2.900	2.861	1.00	0.00
HETATM	55	WE	ben	2	3.353	3.021	3.070	1.00	0.00
HETATM	56	WE	ben	2	3.353	2.780	2.930	1.00	0.00
HETATM	57	WE	ben	2	3.353	3.021	2.930	1.00	0.00
HETATM	58	WE	ben	2	3.353	2.780	3.070	1.00	0.00

A.3. Acetylen-Benzol

A.3.1. *topol.top*

```
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule
  1            1
```

```
[ atomtypes ]
; name      mass      charge  ptype  C6              C12
HE          0.00000    0.098   D    -0.0003172719    -35.4525253134
CE          0.00000    0.140   D    -0.0191485924    226527.3155930000
VE          0.00000    0.228   D    -0.0008232940     40.0974352022
WE          0.00000   -0.157   D     0.0000596656    544.034247461
CF          0.00000   -0.416   D    -0.0125863515   -2299.6586284215
HF          0.00000    0.308   D    -0.0005149418   -587.1849595795
VF          0.00000    0.216   D     0.0179472406    638.4013074665
ME         26.03800    0.000   A     0.000000         0.0000000000
MF         13.0190    0.000   A     0.000000         0.0000000000
```

```
[ nonbond_params ]
; i   j   func      C6              C12
HE HE 1   -0.0003172719    -35.4525253134
CE HE 1   -0.0009054593   -641.7268025235
HE VE 1   -0.0000092552   -149.2674244258
HE WE 1    0.0000935650    919.3975900000
CE CE 1    0.0191485924   226527.315593000
CE VE 1   -0.0009528910    702.433645029
CE WE 1    0.0006079229   -2215.915848453
VE VE 1   -0.0008232940     40.0974352022
VE WE 1    0.0002378480   -392.7983113524
```

A.3. Acetylen-Benzol

WE	WE	1	0.0000596656	544.0342474615
CF	CF	1	-0.0125863515	-2299.6586284215
CF	HF	1	0.0008675479	3744.1288790900
CF	VF	1	0.0145390101	16174.1775377649
HF	HF	1	-0.0005149418	-587.1849595795
HF	VF	1	-0.0008424189	-1337.2312935904
VF	VF	1	0.0179472406	638.4013074665
CE	CF	1	0.0043110266	108511.9399422500
CE	HF	1	0.0015051513	70228.2639397000
CE	VF	1	0.0085332194	-19.3505774861
HE	CF	1	-0.0005600558	974.3719761925
HE	HF	1	-0.0002567704	-60.8565238363
HE	VF	1	-0.0022876300	-928.0002691685
VE	CF	1	0.0013037113	26018.4567064650
VE	HF	1	0.0003625579	-279.1138988025
VE	VF	1	-0.0078690655	-1642.745765866
WE	CF	1	-0.0003152941	-64870.513997750
WE	HF	1	-0.0005499537	2175.119167512
WE	VF	1	-0.0017525864	123.773127870
ME	CE	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	HE	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	VE	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	WE	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	ME	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	CF	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	HF	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	VF	1	0.0000000000	0.0000000000
ME	MF	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	CE	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	HE	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	VE	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	WE	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	CF	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	HF	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	VF	1	0.0000000000	0.0000000000
MF	MF	1	0.0000000000	0.0000000000

[moleculetype]
; molname nrexcl
ben 5

[atoms]
; nr type resnr residue atom cgnr charge mass
 1 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000
 2 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000
 3 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000
 4 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000
 5 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000
 6 CE 1 ben CE 1 0.09800 0.00000

A. *topol.top*- und *.pdb*-Dateien

7	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
8	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
9	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
10	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
11	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
12	HE	1	ben	HE	2	0.14000	0.00000
13	ME	1	ben	ME	3	0.00000	26.03800
14	ME	1	ben	ME	3	0.00000	26.03800
15	ME	1	ben	ME	3	0.00000	26.03800
16	VE	1	ben	VE	4	0.22800	0.00000
17	VE	1	ben	VE	4	0.22800	0.00000
18	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
19	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
20	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
21	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
22	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
23	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
24	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
25	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
26	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
27	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
28	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000
29	WE	1	ben	WE	5	-0.15700	0.00000

[virtual_sites3]

;	Dummy	from		func	a	b	
1		13	14	15	2	0.50000	0.01159
2		15	13	14	2	0.50000	0.28989
3		14	15	13	2	0.50000	0.01159
4		13	14	15	2	0.50000	0.28989
5		15	13	14	2	0.50000	0.01159
6		14	15	13	2	0.50000	0.28989
7		13	14	15	2	0.50000	-0.09684
8		15	13	14	2	0.50000	0.39789
9		14	15	13	2	0.50000	-0.09684
10		13	14	15	2	0.50000	0.39789
11		15	13	14	2	0.50000	-0.09684
12		14	15	13	2	0.50000	0.39789

[virtual_sites3]

;	Dummy	from		func	a	b	c	
16		13	14	15	4	0.33333	0.33333	0.80072
17		13	14	15	4	0.33333	0.33333	-0.80072
18		13	15	14	4	0.02475	0.02475	0.80072
19		15	14	13	4	0.64192	0.64192	0.80072
20		14	13	15	4	0.02475	0.02475	0.80072
21		13	15	14	4	0.64192	0.64192	0.80072
22		15	14	13	4	0.02475	0.02475	0.80072
23		14	13	15	4	0.64192	0.64192	0.80072

24	13	15	14	4	0.02475	0.02475	-0.80072
25	15	14	13	4	0.64192	0.64192	-0.80072
26	14	13	15	4	0.02475	0.02475	-0.80072
27	13	15	14	4	0.64192	0.64192	-0.80072
28	15	14	13	4	0.02475	0.02475	-0.80072
29	14	13	15	4	0.64192	0.64192	-0.80072

[constraints]

13	14	1	0.26034
13	15	1	0.26034
14	15	1	0.26034

[exclusions]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
2	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
3	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
4	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
5	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
6	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
7	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
8	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
9	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
13	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
14	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
17	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	16	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	

A. topol.top- und .pdb-Dateien

```

19  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
20  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 21 22 23 24 25 26 27 28 29
21  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 22 23 24 25 26 27 28 29
22  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29
23  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 24 25 26 27 28 29
24  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 25 26 27 28 29
25  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 26 27 28 29
26  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 27 28 29
27  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 28 29
28  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 29
29  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28

[ moleculetype ]
; molename      nrxecl
  acy            4

[ atoms ]
;  nr  type  resnr residue  atom  cgnr      charge      mass
   1  CF      1    acy     CF      1     -0.416     0.0000
   2  CF      1    acy     CF      1     -0.416     0.0000
   3  HF      1    acy     HF      2      0.308     0.0000
   4  HF      1    acy     HF      2      0.308     0.0000
   5  MF      1    acy     MF      3      0.000    13.01864
   6  MF      1    acy     MF      3      0.000    13.01864
   7  VF      1    acy     VF      4      0.216     0.0000

[ virtual_sites2 ]
;  Dummy      from      func      a
   1          5        6        1    0.09374
   2          5        6        1    0.90626
   3          5        6        1   -0.62353
   4          5        6        1    1.62353
   7          5        6        1    0.50000

[ constraints ]
   5          6        1    0.14803

[exclusions]
```

```

1  2  3  4  5  6  7
2  1  3  4  5  6  7
3  1  2  4  5  6  7
4  1  2  3  5  6  7
5  1  2  3  4  6  7
6  1  2  3  4  5  7
7  1  2  3  4  5  6

```

```

[ system ]
; name
benzol and acetylene

```

```

[ molecules ]
; name      number
ben         1
acy         1

```

A.3.2. .pdb

```

HETATM   1 CE  ben   1    2.140   3.863   0.470   1.00   0.00
HETATM   2 CE  ben   1    2.140   1.080   0.470   1.00   0.00
HETATM   3 CE  ben   1    3.345   3.167   0.470   1.00   0.00
HETATM   4 CE  ben   1    0.935   1.775   0.470   1.00   0.00
HETATM   5 CE  ben   1    3.345   1.775   0.470   1.00   0.00
HETATM   6 CE  ben   1    0.935   3.167   0.470   1.00   0.00
HETATM   7 HE  ben   1    2.140   4.943   0.470   1.00   0.00
HETATM   8 HE  ben   1    2.140   0.000   0.470   1.00   0.00
HETATM   9 HE  ben   1    4.280   3.707   0.470   1.00   0.00
HETATM  10 HE  ben   1    0.000   3.707   0.470   1.00   0.00
HETATM  11 HE  ben   1    4.280   1.235   0.470   1.00   0.00
HETATM  12 HE  ben   1    0.000   1.235   0.470   1.00   0.00
HETATM  13 ME  ben   1    2.140   3.974   0.470   1.00   0.00
HETATM  13 ME  ben   1    3.442   1.720   0.470   1.00   0.00
HETATM  15 ME  ben   1    0.838   1.720   0.470   1.00   0.00
HETATM  16 VE  ben   1    2.140   2.475   0.940   1.00   0.00
HETATM  17 VE  ben   1    2.140   2.475   0.000   1.00   0.00
HETATM  18 WE  ben   1    2.140   3.863   0.940   1.00   0.00
HETATM  29 WE  ben   1    2.140   1.080   0.940   1.00   0.00
HETATM  20 WE  ben   1    3.345   3.167   0.940   1.00   0.00
HETATM  21 WE  ben   1    0.935   1.775   0.940   1.00   0.00
HETATM  22 WE  ben   1    3.345   1.775   0.940   1.00   0.00
HETATM  23 WE  ben   1    0.935   3.167   0.940   1.00   0.00
HETATM  24 WE  ben   1    2.140   3.863   0.000   1.00   0.00
HETATM  25 WE  ben   1    2.140   1.080   0.000   1.00   0.00
HETATM  26 WE  ben   1    3.345   3.167   0.000   1.00   0.00
HETATM  27 WE  ben   1    0.935   1.775   0.000   1.00   0.00
HETATM  28 WE  ben   1    3.345   1.775   0.000   1.00   0.00

```

A. topol.top- und .pdb-Dateien

HETATM	29	WE	ben	1	0.935	3.167	0.000	1.00	0.00
HETATM	30	CF	acy	2	2.140	2.475	4.030	1.00	0.00
HETATM	31	CF	acy	2	2.140	2.475	5.230	1.00	0.00
HETATM	32	HF	acy	2	2.140	2.475	2.968	1.00	0.00
HETATM	33	HF	acy	2	2.140	2.475	6.292	1.00	0.00
HETATM	34	MF	acy	2	2.140	2.475	3.889	1.00	0.00
HETATM	35	MF	acy	2	2.140	2.475	5.371	1.00	0.00
HETATM	36	VF	acy	2	2.140	2.475	4.630	1.00	0.00

B. Simulation kleiner Cluster

Die folgenden Tabellen geben die Zeitdauer in ps bis zur erfolgten Umlagerung und die Mittelwerte der potentiellen Energien vom Zeitpunkt der Umlagerung bis zum Ende der Simulation in kJ/mol wieder. Dabei werden nur die Simulationen aufgeführt, in deren Verlauf eine erkennbare Umlagerung erfolgt. Innerhalb der Tabellen geben die Spalten die Nummer der Simulation wieder und die Zahlen in Klammern die Zeitdauer.

B.1. Acetylen

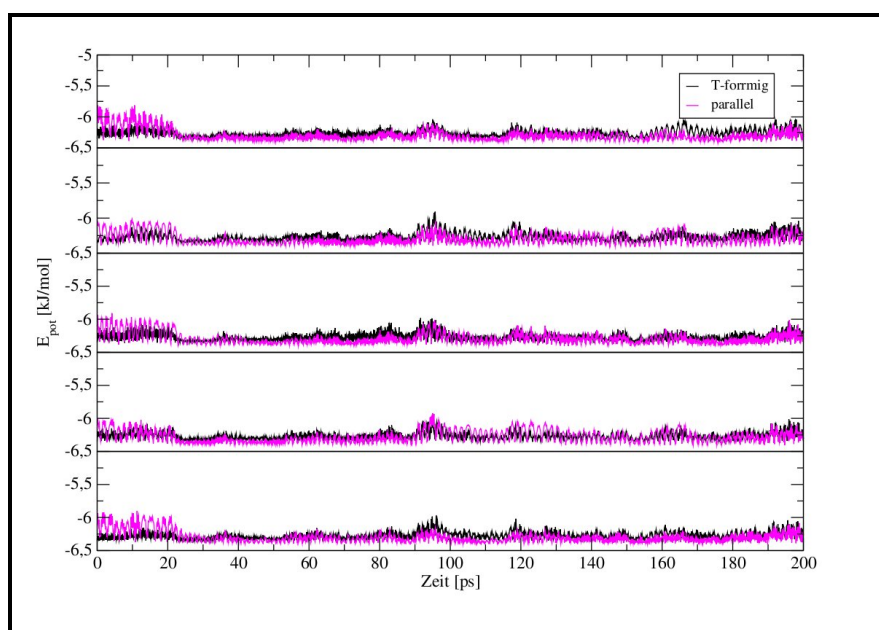


Abb. B.1.: *Acetylen-Dimere, 10 K*

B. Simulation kleiner Cluster

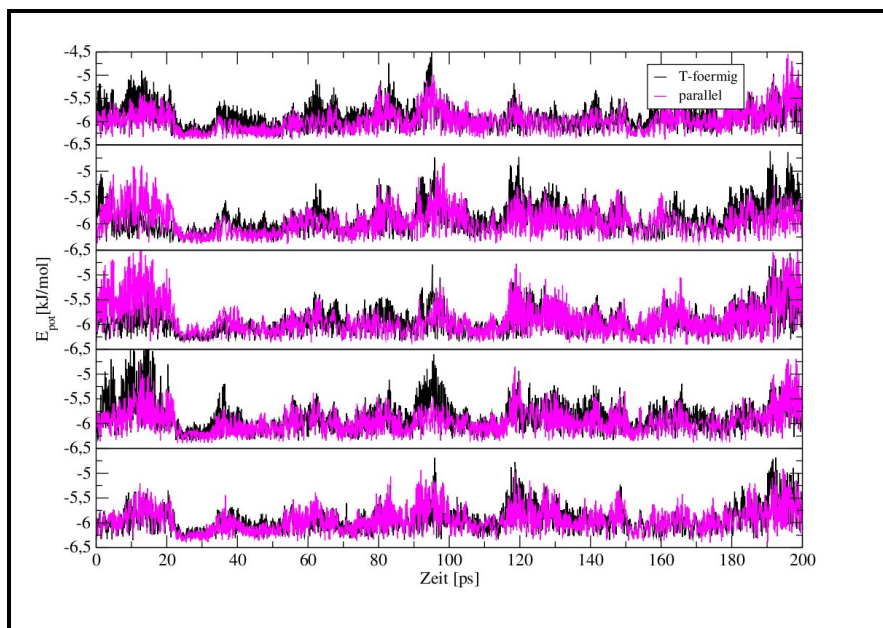


Abb. B.2.: *Acetylen-Dimere, 50 K*

Tab. B.1.: *Acetylen-Trimere, 10 K*

	1	2	3	4	5
H	-18.50 (30)	-18.49 (60)	-18.49 (90)	-18.49 (20)	-18.48 (20)
PP	-18.49 (10)	-18.49 (10)	-18.47 (10)	-18.52 (10)	-18.48 (10)
TT	-18.36 (90)	-18.51 (10)	-18.50 (10)	-18.51 (20)	-18.48 (10)
PT	-18.50 (10)	-18.51 (10)	-18.52 (10)	-18.51 (10)	-18.51 (10)

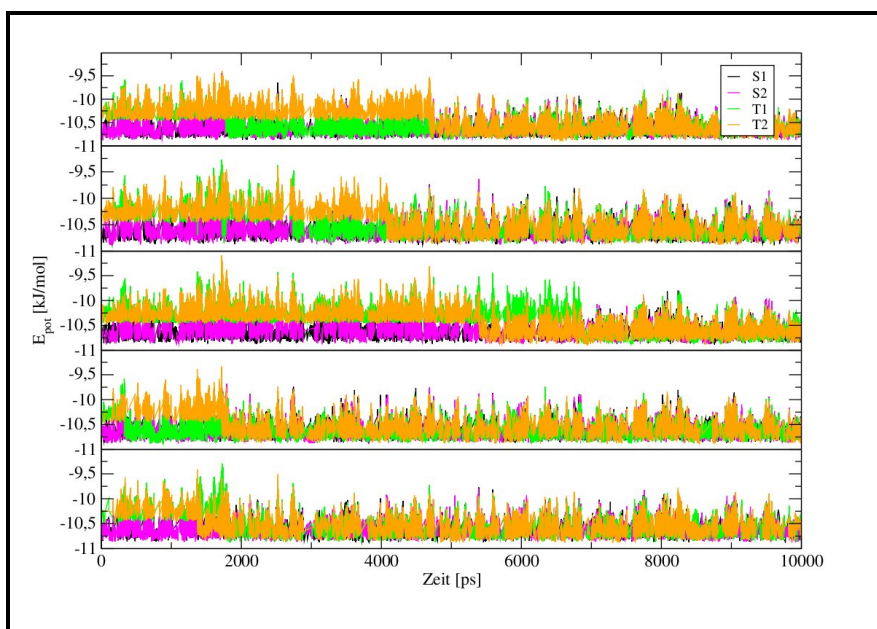
Tab. B.2.: *Acetylen-Tetramere, 10 K und 30 K*

	1	2	3	4	5
tPT1 (10K)	-28.12 (30)	-28.31 (20)	-28.33 (30)	-28.32 (30)	-28.35 (20)
tTT1 (10K)	-28.35 (10)	-28.14 (40)	-28.31 (20)	-28.34 (30)	-28.14 (40)
tPT2 (10K)	-28.32 (100)	-28.35 (20)	-28.35 (60)	-28.36 (20)	-28.16 (60)
tDT (10K)	-28.36 (10)	-28.32 (30)	-28.36 (20)	-28.15 (10)	-28.36 (10)
planar (30K)	-26.97 (180)	-26.94 (320)	-26.95 (240)	-26.95 (190)	-26.99 (280)

Tab. B.3.: *Acetylen-Pentamere, 10 K*

	1	2	3	4	5
p-planer	-41.32 (300)	-41.32 (200)	-41.33 (250)	-41.33 (350)	-41.35 (300)
pv(4+1)	-41.37 (10)	-41.34 (20)	-41.35 (30)	-41.34 (20)	-41.36 (20)
pPT	-41.33 (600)	-41.35 (450)	-41.34 (550)	-41.32 (400)	-41.32 (450)
pPP	-41.33 (500)	-41.34 (600)	-41.32 (450)	-41.30 (400)	-41.37 (500)
pTT	-41.32 (10)	-41.33 (10)	-41.31 (10)	-41.31 (10)	-41.33 (10)

B.2. Benzol

Abb. B.3.: *Benzol-Dimere, 10 K*

B. Simulation kleiner Cluster

Tab. B.4.: *Benzol-Trimere, 10 K und 30 K*

	1	2	3	4	5
C2 (10K)	-30.16 (10)	-30.21 (10)	-30.22 (10)	-30.21 (10)	-30.15 (10)
ST1 (10K)	-30.15 (10)	-30.19 (10)	-30.14 (10)	-30.16 (10)	-30.13 (10)
SS2 (10K)	-30.00 (50)	-30.23 (30)	-30.13 (10)	-30.03 (50)	-30.01 (40)
TT1 (10K)	-29.43 (3000)	-29.78 (2700)	-29.56 (2900)	-30.08 (3100)	-29.76 (2800)
TT2 (10K)	-30.03 (4300)	-30.10 (4100)	-28.88 (4200)	-30.10 (4100)	-29.68 (4300)
TT3 (10K)	-30.04 (4300)	-29.92 (4100)	-30.08 (4300)	-29.91 (4200)	-30.15 (4200)
SS1 (10K)	-21.39 (300)	-21.38 (400)	-21.39 (200)	-21.37 (300)	-21.38 (200)
TT4 (10K)	-21.27 (1200)	-21.30 (1100)	-21.34 (1000)	-21.29 (800)	-21.29 (900)
ST2 (30K)	-29.05 (180)	-29.08 (180)	-29.11 (170)	-29.11 (160)	-29.14 (180)

Tab. B.5.: *Benzol-Tetramere, 10 K und 30 K*

	1	2	3	4	5
tC4 (10K)	-52.84 (10)	-52.63 (10)	-52.79 (10)	-52.56 (10)	-52.89 (10)
tSS1 (10K)	-53.02 (2200)	-53.18 (2100)	-52.97 (2300)	-53.04 (2200)	-53.01 (2100)
tSS2 (10K)	-52.98 (2500)	-53.09 (2400)	-53.34 (2200)	-53.05 (2500)	-52.98 (2300)
tSA2 (10K)	-52.84 (10)	-52.79 (10)	-52.86 (10)	-53.20 (10)	-52.78 (10)
tC3 (10K)	-47.44 (10)	-47.48 (10)	-47.28 (10)	-47.28 (10)	-47.36 (10)
tTT1 (10K)	-47.30 (480)	-47.54 (500)	-46.96 (480)	-47.20 (490)	-47.62 (470)
tTT2 (10K)	-47.20 (30)	-47.02 (80)	-47.15 (40)	-47.17 (60)	-47.21 (50)
tC2 (30K)	-49.94 (1200)	-51.08 (1000)	-50.29 (1200)	-51.18 (1100)	-51.42 (1100)
TSA1 (30k)	-51.10 (300)	-50.69 (500)	-50.52 (300)	-50.09 (200)	-50.23 (200)

Tab. B.6.: *Benzol-Pentamere, 10 K und 30 K*

	1	2	3	4	5
pTT1 (10K)	-74.27 (700)	-74.37 (800)	-74.82 (700)	-73.08 (600)	-74.38 (700)
pSA1 (10K)	-74.86 (100)	-47.29 (120)	-74.38 (90)	-74.30 (130)	-74.31 (120)
pSA2 (10K)	-74.37 (10)	-74.35 (10)	-74.32 (10)	-74.35 (10)	-74.28 (10)
pTT2 (10K)	-74.40 (10)	-74.40 (10)	-74.29 (10)	-74.19 (10)	-74.35 (10)
pSS1 (10K)	-74.31 (2500)	-74.30 (2900)	-74.29 (1700)	-74.27 (2900)	-74.43 (2800)
pSS2 (10K)	-63.71 (10)	-63.53 (10)	-63.33 (10)	-63.67 (10)	-63.74 (10)
pC2 (30K)	-71.87 (6000)	-71.97 (6500)	-71.86 (6200)	-71.87 (7000)	-71.85 (6400)
pC3 (30K)	-71.90 (10)	-71.94 (10)	-71.94 (10)	-71.96 (10)	-71.87 (10)

B.3. Acetylen-Benzol

Tab. B.7.: *Acetylen-Benzol-Dimere, 10 K*

	1	2	3	4	5
S1	-11.36 (10)	-11.40 (10)	-11.43 (10)	-11.41 (10)	-11.36 (10)
S2	-11.36 (10)	-11.38 (10)	-11.37 (10)	-11.33 (10)	-11.36 (10)
SS1	-11.40 (10)	-11.39 (10)	-11.38 (10)	-11.38 (10)	-11.42 (10)
SS2	-11.39 (10)	-11.39 (10)	-11.35 (10)	-11.41 (10)	-11.42 (10)

Tab. B.8.: *Acetylen-Benzol-Trimere, 10 K und 50 K*

	1	2	3	4	5
TT2 (10K)	-23.29 (150)	-23.28 (100)	-23.33 (120)	-23.27 (150)	-23.25 (130)
TSS1 (10K)	-23.29 (10)	-23.29 (10)	-23.30 (10)	-23.28 (10)	-23.27 (10)
TSS2 (10K)	-23.32 (10)	-23.27 (10)	-23.30 (10)	-23.30 (10)	-23.33 (10)
TS1 (10K)	-22.24 (10)	-22.24 (10)	-22.24 (10)	-22.24 (10)	-22.23 (10)
TS2 (10K)	-22.24 (10)	-22.24 (10)	-22.24 (10)	-22.23 (10)	-22.24 (10)
TT1 (50K)	-21.47 (7500)	-21.47 (8000)	-21.50 (7500)	-21.52 (7000)	-21.49 (7500)

Tab. B.9.: *Acetylen-Benzol-Tetramere, 10 K, 30 K und 50 K*

	1	2	3	4	5
t3 (10K)	-35.10 (270)	-35.10 (200)	-35.09 (330)	-35.10 (190)	-35.09 (170)
t4 (10K)	-35.09 (270)	-35.09 (330)	-35.08 (330)	-35.10 (340)	-35.09 (200)
t6 (10K)	-34.49(20)	-34.47 (10)	-34.48 (30)	-34.46 (20)	-34.48 (20)
t5 (30K)	-33.59 (900)	-33.65 (950)	-33.63 (900)	-33.62 (1000)	-33.61 (900)
tt5 (10K)	-41.76 (1200)	-42.09 (1100)	-39.44 (1200)	-41.91 (1000)	-42.10 (1200)
tt8 (30K)	-37.32 (80)	-37.28 (90)	-37.30 (70)	-37.35 (100)	-37.43 (89)
tt2 (50K)	-39.14 (90)	-39.14 (120)	-39.12 (80)	-39.10 (100)	-39.13 (90)
tt3 (50K)	-39.07 (700)	-39.07 (450)	-39.98 (800)	-39.05 (150)	-39.05 (400)
tt4 (50K)	-38.95 (4500)	-39.07 (4800)	-39.15 (4200)	-38.87 (4600)	-38.86 (4900)
tt6 (50K)	-38.89 (1200)	-39.01 (1000)	-38.84 (1100)	-38.76 (1200)	-38.87 (1200)
tt7 (50K)	-38.93 (450)	-38.76 (470)	-38.56 (500)	-38.84 (440)	-38.43 (480)
tt9 (50K)	-38.09 (1300)	-37.00 (1500)	-38.18 (1200)	-37.94 (1300)	-38.01 (1400)

Tab. B.10.: *Acetylen-Benzol-Pentamere, 10 K, 30 K und 50 K*

	1	2	3	4	5
p9 (10K)	-49.69 (40)	-49.80 (20)	-48.83 (10)	-48.83 (20)	-48.81 (30)
p10 (10K)	-49.92 (110)	-49.82 (200)	-49.97 (50)	-50.04 (90)	-49.97 (130)
p11 (10K)	-49.24 (450)	-49.28 (400)	-49.37 (380)	-49.25 (390)	-49.30 (440)
p12 (10K)	-48.14 (110)	-48.14 (110)	-48.98 (140)	-48.87 (360)	-48.14 (90)
p13 (10K)	-48.19 (10)	-48.04 (50)	-48.14 (70)	-48.17 (20)	-48.14 (20)
p3 (30K)	-47.95 (450)	-47.05 (400)	-47.98 (350)	-47.92 (300)	-47.91 (350)
p5 (30K)	-46.23 (120)	-46.21 (100)	-46.13 (150)	-46.20 (170)	-46.24 (90)
p6 (30K)	-46.34 (180)	-46.22 (200)	-46.38 (220)	-46.37 (150)	-46.34 (210)
p7 (30K)	-46.22 (750)	-46.25 (900)	-46.20 (800)	-46.00 (850)	-46.27 (700)
p2 (50K)	-45.20 (600)	-45.57 (900)	-45.63 (450)	-45.81 (1100)	-45.49 (800)
p4 (50K)	-46.11 (9000)	-46.06 (8500)	-46.12 (8000)	-45.98 (8500)	-46.12 (9000)
p8 (50K)	-45.79 (6000)	-46.02 (7000)	-46.13 (7500)	-45.83 (6500)	-46.08 (7000)

Da im Fall der Bz_2Ac_3 -Pentamere die Auflistung der Energien keine ausreichenden Informationen liefert, werden hier in den Diagrammen jeweils ausgewählte Schwerpunktsabstände wiedergegeben. Innerhalb eines Teildiagramms stellen die fünf Kurven jeweils die Ergebnisse der fünf verschiedenen Simulationen dar. Untereinander befinden sich die Teildiagramme der verschiedenen Startstrukturen.

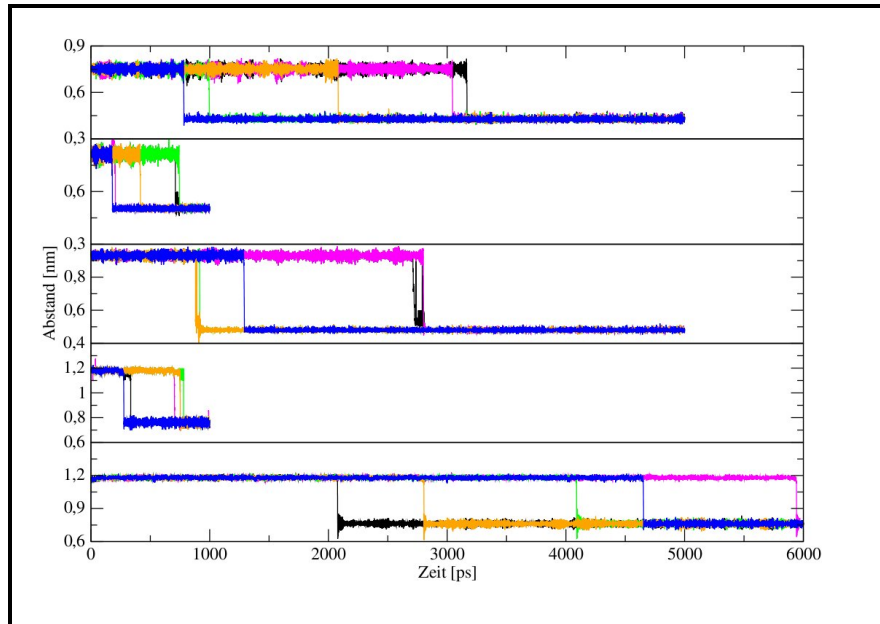


Abb. B.4.: Acetylen-Benzol-Pentamere *pp13*, *pp17*, *pp18*, *pp21*, *pp22* bei 10 K

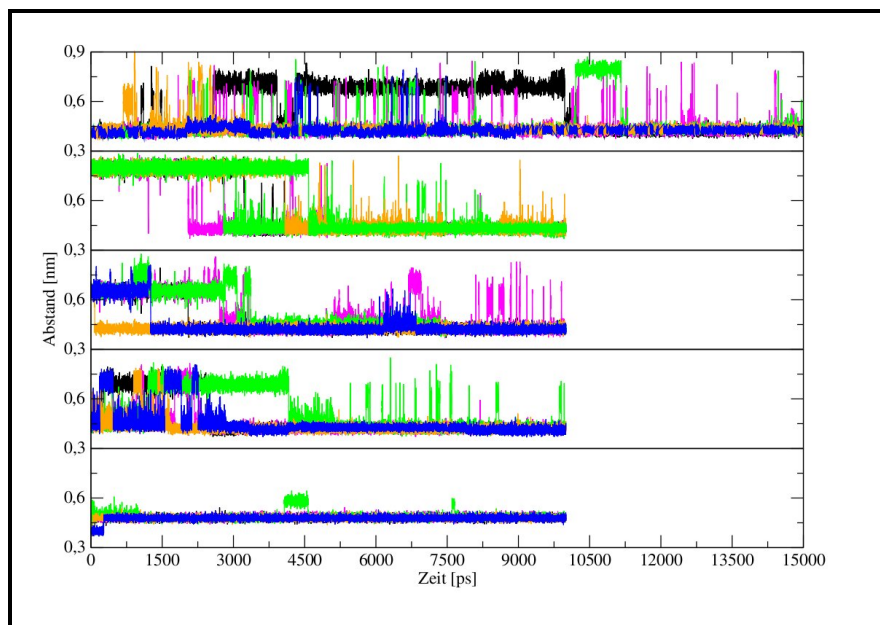


Abb. B.5.: Acetylen-Benzol-Pentamere *pp7*, *pp10*, *pp15*, *pp17*, *pp22* bei 30 K

B. Simulation kleiner Cluster

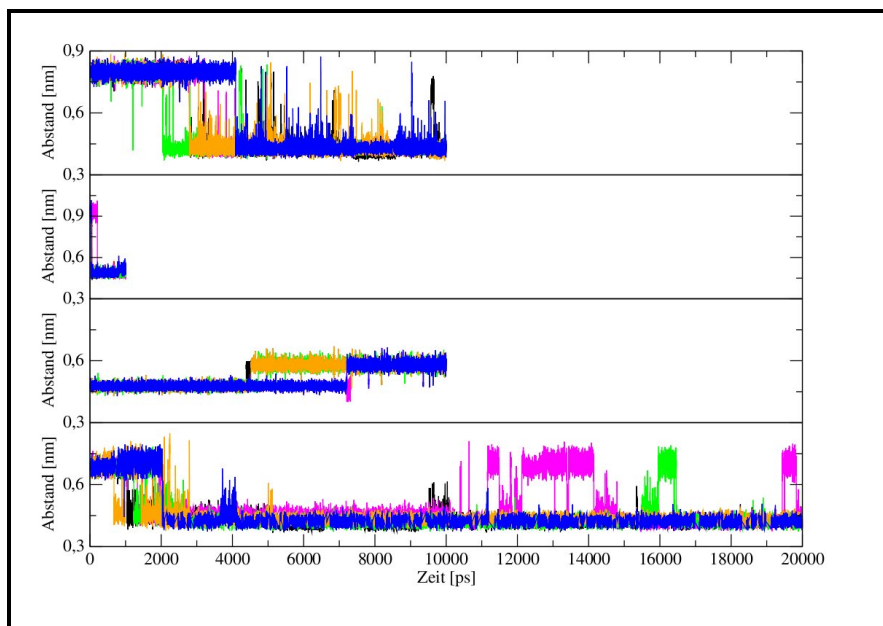


Abb. B.6.: Acetylen-Benzol-Pentamere pp23, pp18, pp20, pp8 bei 30 K

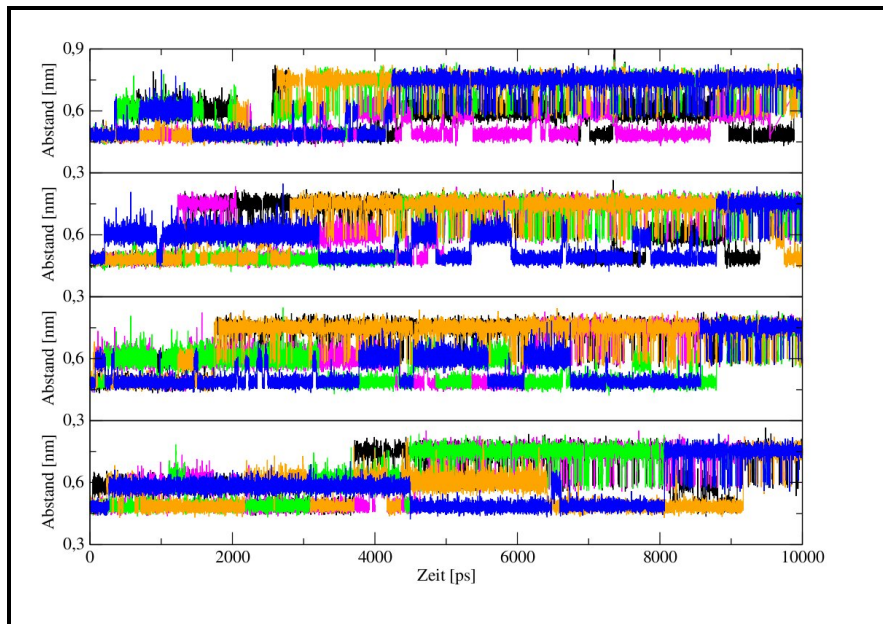


Abb. B.7.: Acetylen-Benzol-Pentamere pp11, pp12, pp13, pp14 bei 50 K

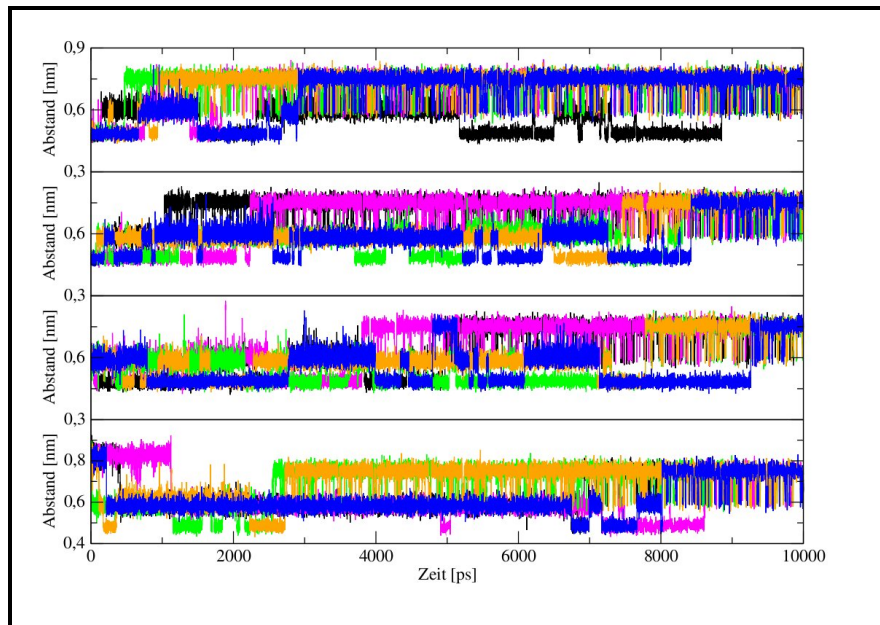


Abb. B.8.: Acetylen-Benzol-Pentamere pp17, pp18, pp19, pp24 bei 50 K

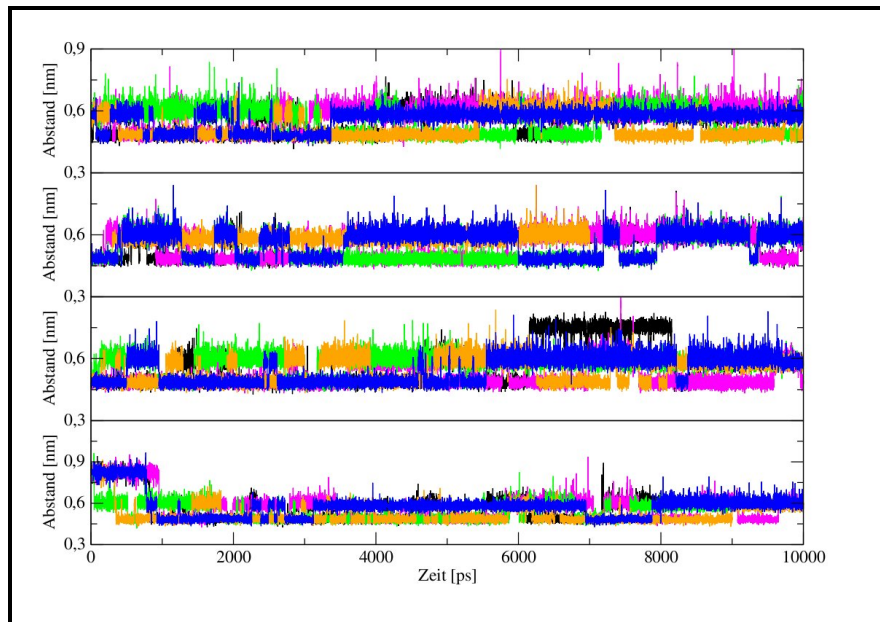


Abb. B.9.: Acetylen-Benzol-Pentamere pp8, pp10, pp15, pp23 bei 50 K

C. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

D. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

“Molekulardynamische Simulationen der Aggregation von Cokristallbildnern mit
quantenchemischen Potentialen am Beispiel Acetylen-Benzol”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe,
und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität
eingereicht wurde.

Essen, im September 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denen bedanken, die mich während der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein ganz besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen

für die Überlassung des interessanten Themas und die umfassende Betreuung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt auch

Herrn PD Dr. habil. Holger Somnitz

für die Übernahme des Koreferats, außerdem

Herrn Prof. Dr. Roland Boese
und
Herrn Dr. Christoph Wölper

für die Überlassung der Daten der Röntgenstrukturanalysen und

Herrn Assist. Prof. Dr. Adem Tekin

für die Überlassung der Wechselwirkungspotentiale.

Allen Mitarbeitern der

Arbeitsgruppe Jansen

danke ich für das gute Arbeitsklima und die harmonische Zusammenarbeit.